

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

«До захисту допущено»

В.о.завідувача кафедри
_____ **Анатолій ОРЛОВ**
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 2020 р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за спеціальністю 153 Мікро-та наносистемна техніка
(код і назва)

на тему: напівпровідникові сенсори газу резистивного типу _____

Виконав: студент 4 курсу, групи ДП-62

_____ **Ткаченко Нікіта Сергійович** _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник проф., д. т. н. Вербицький Володимир Григорович _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю

доц., к.ф.-м.н., с.н.с.

_____ **Георгій СВЄЧНИКОВ** _____

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н., Юрій ДІДЕНКО _____

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

Завдання на дипломну роботу

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність (спеціалізація) 153, Мікро- та наносистемна техніка
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

_____ Анатолій ОРЛОВ
(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ на дипломний проект (роботу) студенту

Ткаченко Нікіта Сергійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Напівпровідниковий сенсор газу резистивного
типу
керівник проекту (роботи) Вербицький В. Г., доктор технічних наук,
професор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Строк подання студентом проекту (роботи) _____

3. Вихідні дані до роботи: можливість створення портативного сенсора
газу з використанням напівпровідникового сенсора газу резистивного
типу з концептною можливістю його конфігурації.

4. Зміст дипломної роботи:

- Вибір перспективного сенсора газу для портативного пристрою;
- Огляд будови, принципу роботи та можливості поліпшення вибраного сенсора газу;
- Концепт портативного приладу з сенсором газу

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо

6. Консультанти розділів проекту (роботи)*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Підпис керівника
1	Пошук та ознайомлення з літературними джерелами за темою практики.	16.02.2020	
2	Аналіз сучасних прикладів використання сенсорів газу та принципів їх дії.	19.04.2020	
3	Аналіз та порівняння різних типів сенсорів газу. Ознайомлення з принципами їх роботи та будови.	10.05.2020	
4	Макетування тестового приладу на основі мікроконтролера.	22.05.2020	
5	Оформлення звіту, формулювання висновків, перевірка, захист.	25.05.2020	

Студент

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Керівник проекту (роботи)

(підпис)

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту (роботи)

Реферат

Дипломна робота присвячена напівпровідниковому сенсору газу резистивного типу. Метою роботи є розробка концепту розміщення сенсора газу на портативному пристрої.

В роботі було порівняно різні сенсори газу для відокремлення переваг напівпровідниковому сенсору газу резистивного типу. Було пояснено будову, принцип роботи та можливості вдосконалення сенсора та представлений концепт вигляд пристрою з підібраними його модулями. Загальний обсяг роботи: 73 сторінки, 53 ілюстрації, 3 таблиці, 33 посилання, 3 додатки.

Ключові слова: напівпровідниковому сенсору газу резистивного типу, портативний пристрій з сенсором газу, смарт годинник з сенсором газу.

Abstract

This thesis is devoted to resistive type gas semiconductor sensor. The aim of the work is to develop a concept for placing a gas sensor on a portable device.

Different gas sensors were compared in the paper to separate the advantages of the resistive semiconductor gas sensor. The structure, the principle of operation and the possibility of improving the sensor were explained and the concept of the device with its selected modules was presented. Total volume of work: 73 pages, 53 illustrations, 3 tables, 33 references, 3 appendices.

Key words: resistive type semiconductor gas sensor, portable device with gas sensor, smart watch with gas sensor.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	6
ВСТУП	8
1. ПОРТАТИВНИЙ СЕНСОР ГАЗУ	9
1.1. Спектр використання	9
1.2. Висновки	10
2. АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ СЕНСОРІВ ГАЗУ	11
2.1. Каталітичні сенсори газу	11
2.2. Оптичні сенсори газу	12
2.3. Електрохімічні сенсори газу	13
2.4. Фотоіонізаційні сенсори газу	13
2.5. Мікро- та нанoeлектронні сенсори газу	14
2.6. Висновки	17
3. НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ СЕНСОР ГАЗУ РЕЗИСТИВНОГО ТИПУ	19
3.1. Принцип роботи	19
3.2. Метод побудови	25
3.3. Можливості поліпшення	36
3.3.1. Матеріал адсорбенту	37
3.3.2. Покращення поверхні благородними металами	38
3.3.3. Мікроструктура поверхні	41
3.3.4. Контролювання вологості та температури	47
3.4. Висновки	50
4. МОЖЛИВІ СХЕМИ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРИСТРОЯ	51
4.1. Вибір сенсора газу	51
4.2. Вибір мікроконтролера	52
4.3. Вибір контролера для акумуляторів та самих акумуляторів	54
4.4. Вибір екрану	55
4.5. Можлива конфігурація пристрою та його корпус	56
4.6. Висновки	59

	7
ВИСНОВКИ	60
ПЕРЕЛІКИ ПОСИЛАНЬ	62
Додаток А	66
Додаток Б	69
Додаток В	72

ВСТУП

Сенсор газу – це прилад який вимірює концентрації газу з загальної суміші газу. загальний принцип їх роботи зводиться до зміни вихідного сигналу в залежності від концентрації вимірюваного газу в суміші газів.

На сьогоднішній день дані сенсори є стаціонарними приладами, які використовуються в усіх можливих місцях, починаючи від пожежної сигналізації, закінчуючи їх встановленням у космічних апаратах.

Існує велика кількість різних сенсорів газу, але тільки напівпровідникові мають малі габарити, що дає можливість бути встановленими в портативних приладах. Дана бакалаврська робота присвячена саме напівпровідниковому сенсору газу резистивного типу в якості його встановлення в портативному пристрої.

В ході роботи буде представлено інші типи сенсорів газу, виділено позитивні якості вибраного сенсора. В середині роботи пояснено будову, принцип роботи та можливості поліпшення чутливості сенсора, а в кінці представлений концептний вигляд пристрою.

1. ПОРТАТИВНИЙ СЕНСОР ГАЗУ

В даній дипломній роботі метою є розробка портативного сенсора газу. В якості портативного пристрою буде смарт годинник. До даного пристрою даються вимоги, загально які треба розділити на конструкційні та на програмні вимоги.

До конструкційних вимог відносяться:

1. Живлення від батареї, напруга живлення 3.3 В, або 5В;
2. Малі габарити пристрою;
3. Модуль безпроводного зв'язку;
4. Малий екран для відображення інформації;
5. Система аварійного сповіщення;
6. Сенсор газу;
7. Датчик освітленості;
8. Модуль реального часу;
9. Модуль контролю зарядки акумуляторів.

До програмних вимог відносяться:

1. Простота інтерфейсу;
2. Контроль за споживанням енергії при роботі сенсора газу;
3. Режим сну пристрою;
4. Збереження результатів вимірювання у енергонезалежну пам'ять;
5. Відправлення та отримання даних від мобільного пристрою;
6. Інтуїтивно зрозумілий інтерфейс.

1.1. Спектр використання

Даний пристрій повинен використовуватися за для моніторингу стану газу, в якому знаходиться людина. При перевищенні контрольного рівня концентрації, рівень якого зможе змінювати користувач, пристрій сповістить користувача трьома методами:

1. Звуковий сигнал;

2. Світловий сигнал;
3. Сповіщення на мобільному пристрої.

В пристрої будуть знаходитися сигнальні світлодіоди та динамік. При спрацюванні системи сигналізації пристрій почне генерувати звукове сповіщення через динамік та світити світлодіодами для додаткового привертання уваги. На телефон прийде сповіщення від годинника, яке сповістить користувача про небезпеку на екрані телефону.

Використовуватися даний пристрій повинен робітниками підприємств, де є можливість просочення газів, та на роботах, де є потреба дослідження стану повітря. Візуально він буде виглядати як смарт годинник з дисплеєм на якому буде виводитися час та рівень концентрації газу.

Пристрій повинен позиціонувати себе як спеціалізований пристрій для працівників відповідних галузей промисловості.

1.2. Висновки

В даному розділі було проведено аналіз головних умов та вимог до конструкції та роботи смарт годинника з сенсором газу. Загально вимоги розділені на дві великі категорії: конструкційні та програмні. В дипломній роботі буде розглянуто тільки конструкційні вимоги через те, що програмне забезпечення ґрунтується на остаточному пристрої.

2. АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ СЕНСОРІВ ГАЗУ

Головним в даному смарт годиннику є сенсор газу, бо від нього залежить напрямок, спосіб та габарити майбутнього пристрою. На сьогоднішній день існує велика кількість сенсорів газу, які відрізняються за способом їх роботи, методом дослідження газу та габаритами. В даному розділі будуть представлені існуючі види сенсорів газу та обраний сенсора для встановлення в портативний пристрій[3].

2.1. Каталітичні сенсори газу

Каталітичні сенсори достатньо розповсюджені та мають довгу історію[1]. Принцип роботи наступний: платиновий дріт, закручений в котушку, обгорнутий каталітичним оксидом, платина нагрівається до високих температур, що призводить до загорання горючого газу, але без самого полум'я. Від зростання зовнішньої температури платина змінює свій опір, який вимірюється за допомогою моста Вітстона. Каталітична обгортка потрібна для двох речей: збільшити силу реакції та не дати деформуватися платиновій котушці, бо на температурах більше 1000°C починається деформування платини.

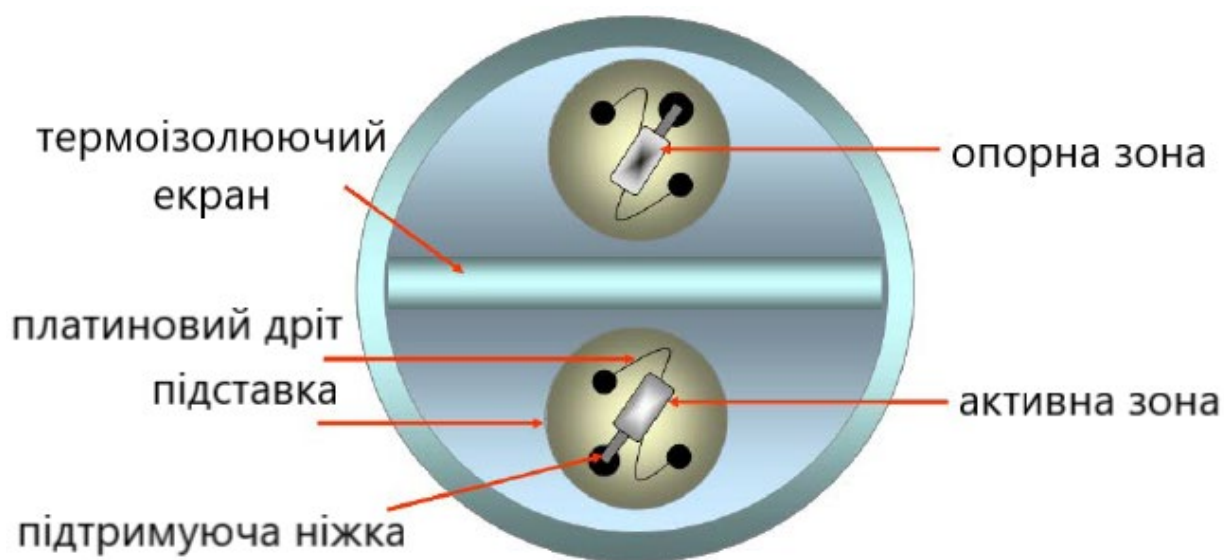


Рисунок 2.1 – Схема каталітичного сенсора газу[1]

2.2. Оптичні сенсори газу

Оптичні сенсори ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності інфрачервоного випромінювання на специфічних довжинах хвиль після його проходження через досліджуване середовище з газом. Зменшення інтенсивності обумовлене тим, що на деяких довжинах хвиль промінь поглинається молекулами з суміші газу. Сенсор складається з двох основних елементів: генератор інфрачервоного випромінювання та чутливий елемент, який вимірює його інтенсивність. Блок генератора генерує має два генератора, які генерують інфрачервоний промінь на двох різних довжинах хвиль, крім того другий промінь має таку довжину хвилі, яка не поглинається молекулами газу, цей промінь виступає опорним. В блоці детектора порівнюються інтенсивності двох променів, на чому робиться висновок про концентрацію газу[1].

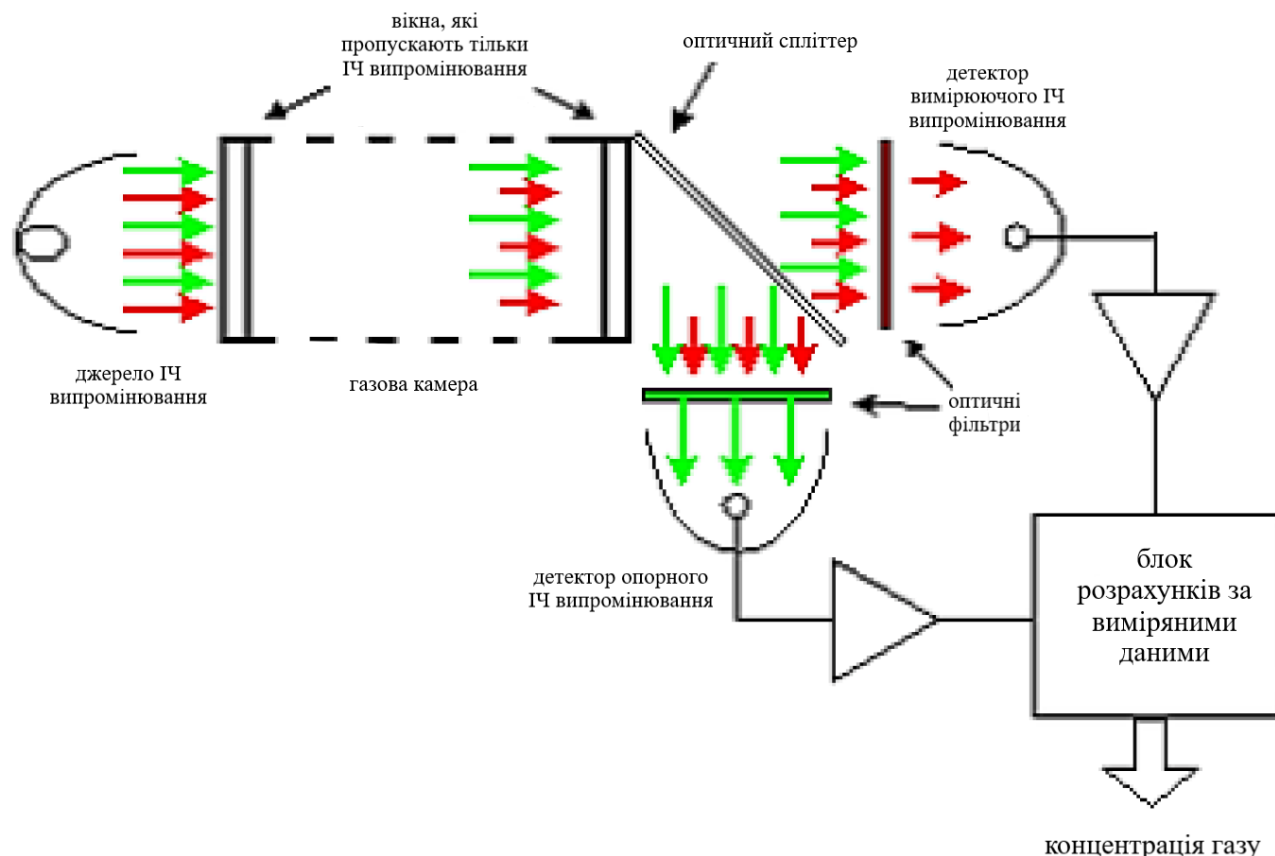


Рисунок 2.2 – Схема роботи ІЧ сенсора газу[2]

2.3. Електрохімічні сенсори газу

Електрохімічні сенсори газу працюють на явищі хімічної взаємодії між газом та електролітом. Газ потрапляє в сенсор через капілярний бар'єр, та реагує з електролітом. Для кожного електроліту існує відповідний газ, на який він буде реагувати. При взаємодії генерується струм, який залежить від концентрації газу. Для вимірювання в електроліті знаходяться електроди, з яких зчитується сила струму[3].

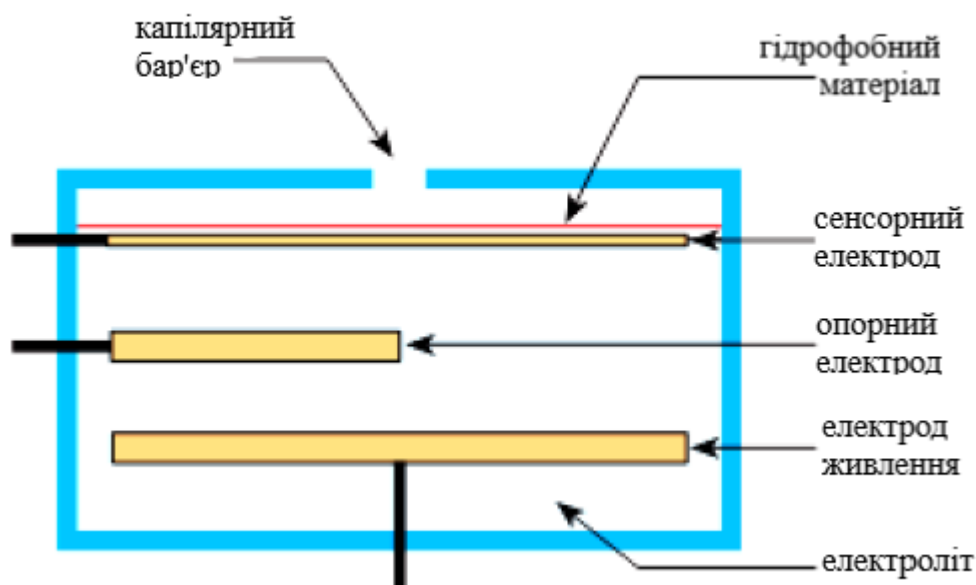


Рисунок 2.3 – Електрохімічний сенсор газу[3].

2.4. Фотоіонізаційні сенсори газу

Фотоіонізаційні сенсори газу працюють на явищі генерації струму при іонізації молекул та парів газу в результаті їх опромінення ультрафіолетовим випромінюванням[3]. Структурно фотоіонізаційний сенсор газу складається з чотирьох елементів: ультрафіолетової лампи, анода, катода та сітки, між анодом та катодом. Анод та катод обмежені фільтром-мембраною, та вікном ультрафіолетової лампи. Через фільтр-мембрану зразок суміші газу потрапляє у

простір між анодом та катодом та іонізується від ультрафіолетової лампи. При іонізації молекули в газі іонізуються та отримують позитивний, або негативний заряди, що в свою чергу утворює різницю потенціалів між анодом та катодом. Вимірювання струму дає поняття про концентрацію газу. Сітка потрібна для зменшення впливу забруднюючих компонентів в суміші газу.

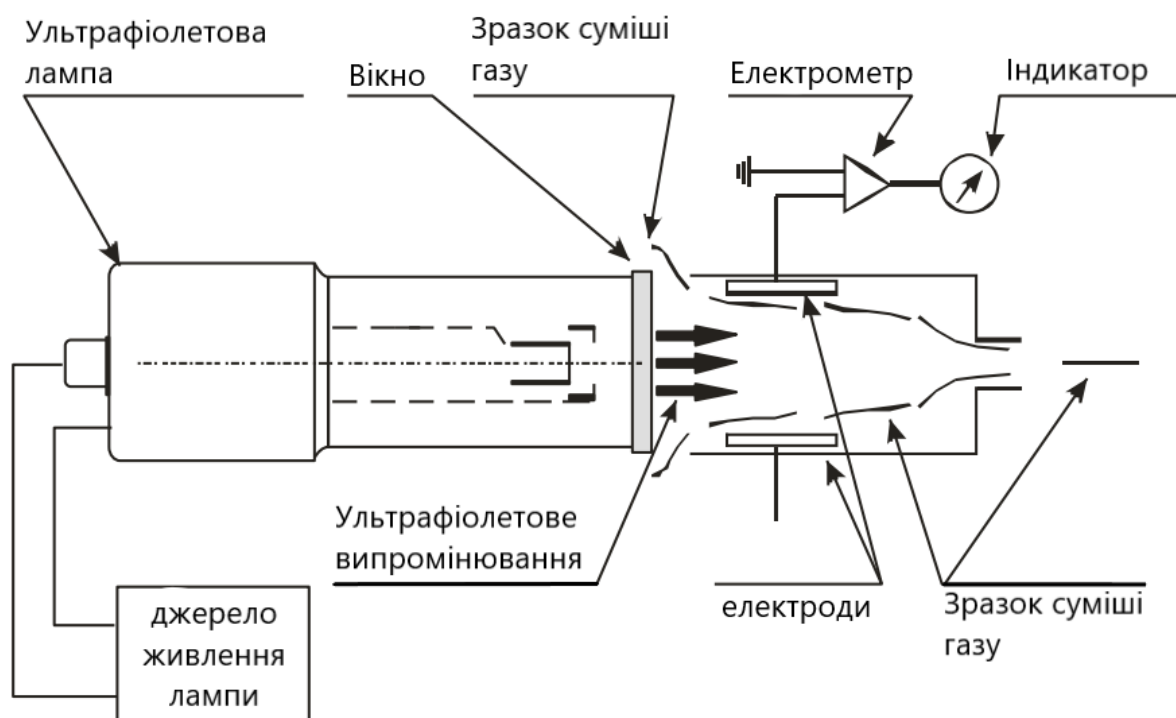


Рисунок 2.4 – Структура роботи фотоіонізаційного сенсора газу[4]

2.5. Мікро- та нанoeлектронні сенсори газу

В даній галузі знаходяться декілька різних за принципом роботи сенсорів газу, але спільним є спосіб їх роботи, оснований на явищі адсорбції.

Адсорбція – це адгезія твердих, рідких та газоподібних речовин до твердого тіла в наслідок наявності незрівноважених сил на поверхні твердого тіла. Речовиною, що зв'язується з поверхнею твердого тіла називають адсорбатом, а тверде тіло з яким йде зв'язування – адсорбентом.

Розділяють сенсор в даній галузі за принципом їх роботи[5]:

- Оптичні;

- Вимірювання ваги;
- Напівпровідникові.

Принцип роботи даних оптичних сенсорів відрізняється від згаданих раніше. Загалом є два способи їх використання. Перший тип працює на явищі кута відбивання хвиль на межі розділу двох середовищ. Першим середовищем виступає оптоволоконною, через яке розповсюджується лазерний промінь. На саме оптоволоконне наносять тонкий шар каталізатору, друге середовище, на яке адсорбується молекули газу з середовища. Через це змінюється кут відбивання лазера від межі розділу середовищ, що знижує його інтенсивність. Другий тип оснований на фізичних властивостях сапфіру. На поверхню сапфіру наносять тонкий шар каталізатора, на яке адсорбуються молекули з газу. При опроміненні сапфіру змінюються його механічні властивості. Ці зміни реєструються п'єзокристалом, на основі зміни напруги якого роблять висновок про концентрацію газу.

Сенсори на вимірювання ваги вузькоспеціалізовані. Вони можуть знаходити вагу частинок в межі нанограммів та дуже чутливі. Існують два принципи їх роботи: на поверхневих акустичних хвилях та на п'єзокристалах. У першому випадку створюється генератор акустичних хвиль та їх приймач. Після генерації поверхневих акустичних хвиль вони розповсюджуються вздовж поверхні, на яку нанесений каталізатор, на якому знов ж таки, адсорбується молекули з газу. Через наявність цих молекул хвилі гасяться, приймач зчитує їх силу. На підкладці розміщений такий самий пристрій, але без каталізатора, дані з цієї поверхні порівнюються з даними першої поверхні з каталізатором. На основі різниці між двома поверхнями роблять висновок про концентрацію газу. Другий принцип основний на п'єзокристалах. На сам п'єзокристал молекули з газу не можуть адсорбуватися, тому на його поверхню наносять тонкий шар каталізатора, до якого адсорбуються молекули з газу. Через їх адсорбції вага шару збільшується. Що призводить до деформації кристала, а отже зміни напруги.

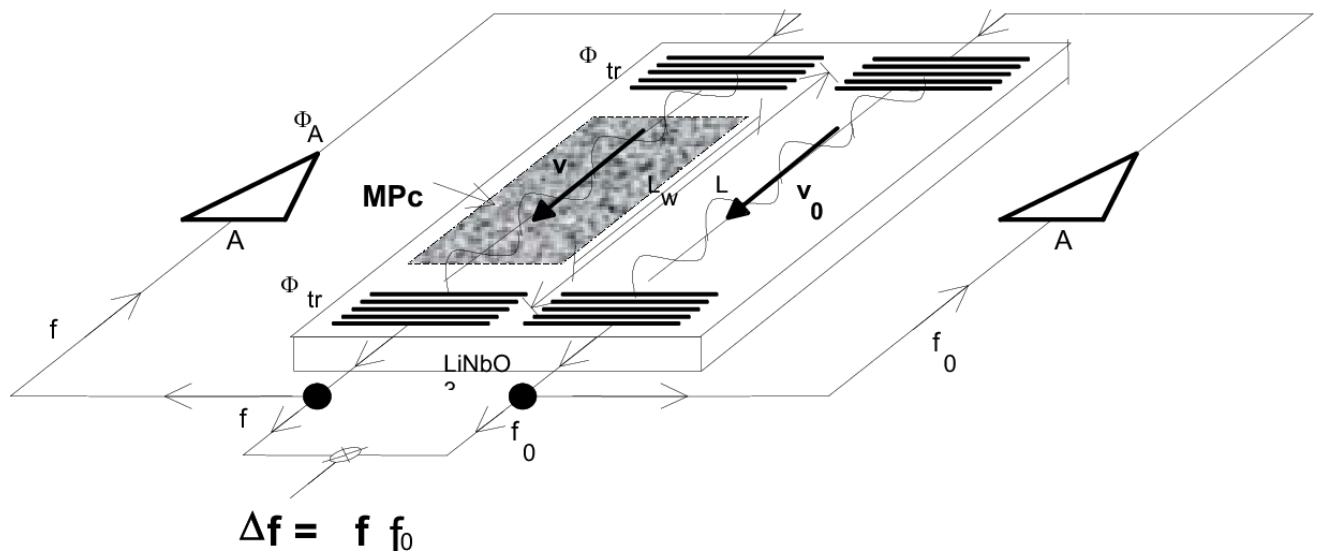


Рисунок 2.5 – Структура газового сенсора на ПАХ[6]

Напівпровідникові сенсори мають декілька шляхів для вимірювання концентрації. Усі вони основані на адсорбції молекул газу на поверхні каталізатора. Існують наступні варіанти виконання сенсорів газу: зміна граничної напруги відкриття польового транзистора, зміна ємності, зміна потенціального бар'єра Шотткі та зміна провідності.

Конструкційно, зміна граничної напруги відкриття польового транзистора досягається створенням повітряного шару між затвором та каналом польового транзистора, як показано на рис.2.6. Під час роботи при попаданні в цей простір досліджуваний газ може змінювати діелектричну проникність заслона, або адсорбуватися на поверхні каналу, що призводить до формування дипольного шару, у наслідок чого рухається ВАХ характеристика польового транзистора. Вимірювання полягає у знаходженні рівня відкриття транзистора раз через деякий проміжок часу.

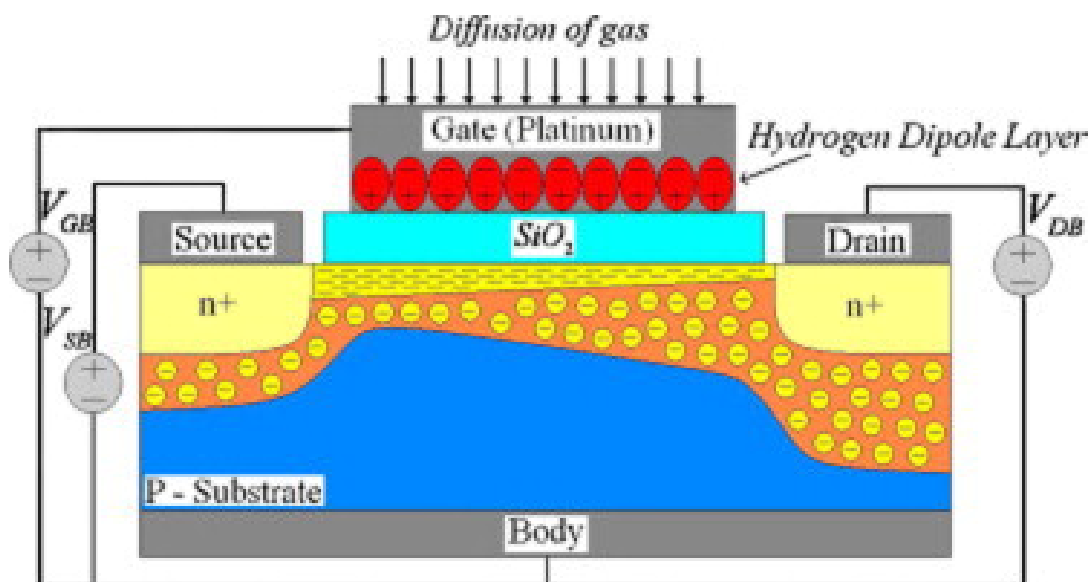


Рисунок 2.6 – Газовий сенсор на польовому транзисторі[7]

Сенсори на зміні ємності будуються з використанням каталізатора в якості електродів. Під час роботи на поверхні електродів адсорбується молекули газу, що призводить до зміни електричних характеристик електродів, що у свою чергу призводить до руху C-U-характеристик, без зміни їх форми.

Сенсори газу на основі бар'єра Шотткі виготовляються з контактом з паладію. В ході адсорбція відбувається дифузія атомів через металевий контакт з утворенням дипольного шару на межі розділу між металом на напівпровідником, або зміна заряду поверхневих станів на тому самому розділі.

Сенсори на зміні провідності основані на зміні провідності приповерхневого шару адсорбента. Вимірювання провідності якого вказує на концентрацію газу.

2.6. Висновки

В даному розділі було описано принципи роботи усіх сенсорів газу. проаналізувавши кожен робимо висновки щодо їх можливість використання. Для цього відокремимо позитивні та негативні фактори щодо використання сенсору в приладі.

Каталітичні, фотоіонізаційні та електрохімічні сенсори газу мають великі габарити що не дає їм можливість використовуватися в якості портативного пристрою. Оптичні можуть використовуватися в портативному пристрої, але вони мають малий список газів, на які вони реагують. З мікро- та наноелектронних сенсорів є можливість використання кожного з представлених в портативному пристрої, але через специфіку смарт годинника більшість з них не підходить через не стаціонарність сенсора в просторі, а саме основані на вимірюванні магнітного поля не зможуть працювати. Вибираючи між напівпровідниковими та оптичними згадаємо про потребу в малих габаритах сенсора. менші габарити мають напівпровідникові сенсори, тому вибираємо між ними. Для швидкої роботи сенсора процес вимірювання потрібен бути достатньо швидким, а отже залишається між сенсором на зміні ємності та зміні провідності. Порівнюючи їх згадаємо про метод вимірювання, де вимірювання провідності є простішим ніж вимірювання ємності. А отже в якості сенсора вибираємо напівпровідниковий сенсор газу резистивного типу.

3. НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ СЕНСОР ГАЗУ РЕЗИСТИВНОГО ТИПУ

Для подальшого проектування пристрою треба зрозуміти як працює та вигідність використання саме даного сенсора газу.

3.1. Принцип роботи

Як було сказано попередньо, даний сенсор оснований на явищі адсорбції. В даному розділі буде детально пояснено процеси роботи. Пояснення буде розділено на дві частини, в першій буде пояснено загальні відомості, в другій буде детально розглянуто процеси на поверхні сенсора[5].

Розрізняють два типи адсорбції – хімічну та фізичну. Хімічна адсорбція виникає завдяки ковалентним силам, які призводять до хімічного з'єднання молекул адсорбата з тілом адсорбента. Фізична адсорбція зумовлена силами Ван-дер-Ваальса. На графіку Леннарда-Джонса видно різницю між видами адсорбції.

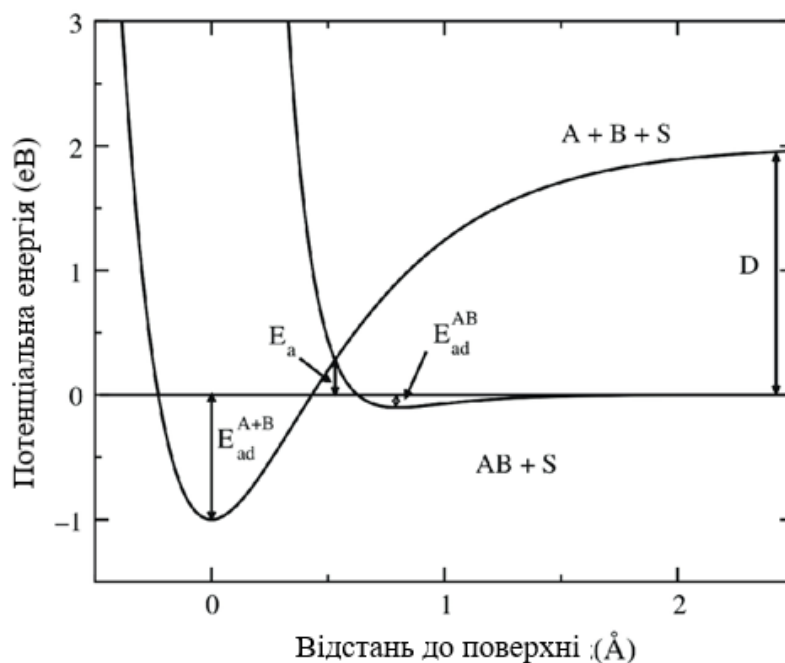


Рисунок 3.1.1 – Графік Леннарда-Джонса[8]

Процес адсорбції залежить від температур, при якому протікає процес, графічно залежність протікання адсорбції показано на рис.5.2. як видно з графіка, при низьких температурах переважає фізична адсорбція, з збільшенням

температури починає переважати хімічна адсорбція. При подальшому збільшенні температури настає момент рівноваги хімічної адсорбції, при якій адсорбція та десорбція рівноважні. Подальше збільшення температури приведе до зменшення швидкості адсорбції, через зменшення кількості адсорбата.

Адсорбція відбувається не на всій поверхні датчика, а на особливих областях поверхні, які називаються центрами адсорбції. Центри адсорбції виступають ділянками поверхні з неідеальною кристалічною ґрядкою, або домішками.

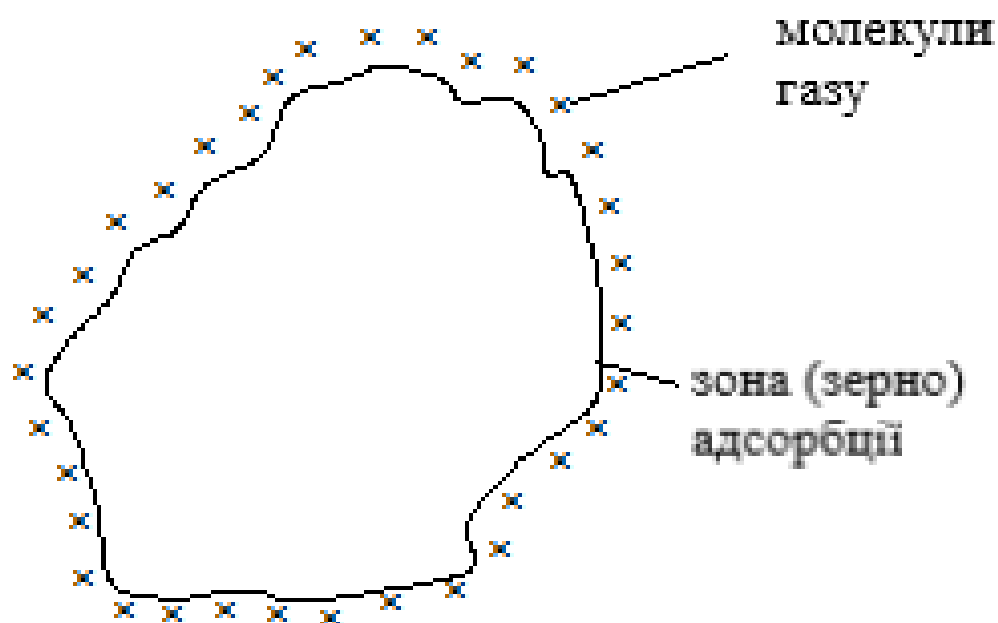


Рисунок 3.1.2 – Схематичний вигляд поверхні сенсора

При розгляді явища адсорбції розглядають три основні характеристики: кількість адсорбованої речовини у стані рівноваги, теплова залежність та кінетика процесу. Для дослідження використовують ізотерму адсорбції[5].

Ізотерма адсорбції – це залежність між кількістю адсорбованої речовини та його тиску при стаціонарній температурі. У теоретичних розрахунках використовують припущення та неточності. Основною неточністю є те, що поверхня сенсора однорідно покрита при адсорбції, а саме явище адсорбції є оберненим.

Для теоретичних розрахунків використовують спрощені формули ізотерми, основною є формула Ленгмюра:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{b}{p}}, \quad (3.1)$$

де N – концентрація частинок після адсорбції;

N_0 – кількість центрів адсорбції;

p – тиск газу;

b – коефіцієнт, який визначається з формули:

$$b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right), \quad (3.2)$$

де Q – тепло адсорбції;

k – стала Больцмана;

T – температура;

b_0 – коефіцієнт, який визначається з формули:

$$b_0 \approx 4 \cdot 10^5 \cdot (M_A \cdot T)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.3)$$

де M_A – молярна вага частинки газу.

При подальших дослідженнях були виведені нові типи ізотерми:

- Показникова ізотерма Фрейндліха: $N = c \cdot p^\gamma$;
- Логарифмічна ізотерма Фрумклана: $N = a + b \cdot \ln(p)$.

В них сталі a , b , c та γ залежать від адсорбата та адсорбента.

Як було сказано попередньо, реальні поверхні мають різні значення поверхневої енергії в різних її точках, а разом з тим і різні значення тепла

адсорбції. Для визначення степені зайняття поверхні визначають мінімальну та максимальну теплоту адсорбції та розраховують наступну рівність:

$$\theta = \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{P}{P + b(Q)} F(Q) dQ, \quad (3.4)$$

де $\frac{P}{P+b(Q)}$ вказує на імовірність з коефіцієнтом $b(Q)$,

$F(Q)$ – функція, яка показує розклад тепла на поверхні сенсора;

$b(Q)$ – коефіцієнт, який виводиться з наступного виразу:

$$b_i = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_i}{k \cdot T}\right). \quad (3.5)$$

Розглядають два типи розкладу функції розподілу тепла на поверхні сенсора:

- Експоненціальна;
- Лінійна.

Після їх математичного обчислення отримаємо рівняння ізотерм Фрейндліха та Фрумклана відповідно. За теорією Ленгмюра рівняння зміни степені покриття поверхні адсорбента в залежності від часу має вигляд:

$$\frac{dN}{dt} = K_0 \cdot \frac{S_0 \cdot p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \cdot (N_0 - N) \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} - \nu \cdot N \cdot e^{-\frac{E_D}{k \cdot T}}, \quad (3.6)$$

де m – маса адсорбованих частинок;

S_0 – площа, яка займає одна частинка;

ν – частота коливання частинка;

E_A та E_D енергії активації адсорбції та десорбції відповідно;

K_0 – коефіцієнт адгезії.

Рішивши рівняння (n) отримаємо:

$$N(t) = \frac{N_0 \cdot p}{p + b} \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t}), \quad (3.7)$$

де t – час адсорбції;

b – коефіцієнт, який визначається з формули (3.1.6);

K_1 – визначається по формулі:

$$K_1 = \frac{K_0 \cdot S_0 \cdot p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} + e^{-\frac{E_D}{k \cdot T}}. \quad (3.8)$$

Для спрощення виразу роблять припущення, що час хемосорбції є короткотривалим, з ним рівняння приймає вигляд:

$$N(t) = \frac{K_0 \cdot S}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} \cdot p \cdot t. \quad (3.9)$$

Степінь покриття є однією з двох основних складових роботи, залежність кількості таких зон напряду впливає на електропровідність. Тепер треба розібрати процеси в самих зонах.

Для початку треба зауважити, що на сьогоднішній день доцільно не відомі механізми що викликають початок реакції на поверхні сенсора, але точно відомо що електрони з адсорбованих молекул газу впливають на зони провідності, що призводить о зміни провідності. Модель зонної діаграми зображено на рис.5.4[9].

При адсорбції молекул O_2 на поверхні адсорбенту відбувається захоплення електронів з зони провідності та з поверхні у вигляді іонів. Це призводить до утворення збідненої зони в зонній діаграмі. Вважається, що температурою початку даної реакції знаходиться між 300...450 °С, на даній температурі працює більшість даних сенсорів[10]. Після збіднення бар'єр Шотткі зменшується, що призводить до збільшення кількості електронів, які можуть перейти в інші зерна. модель процесу зображена на рис.5.5[9][11].

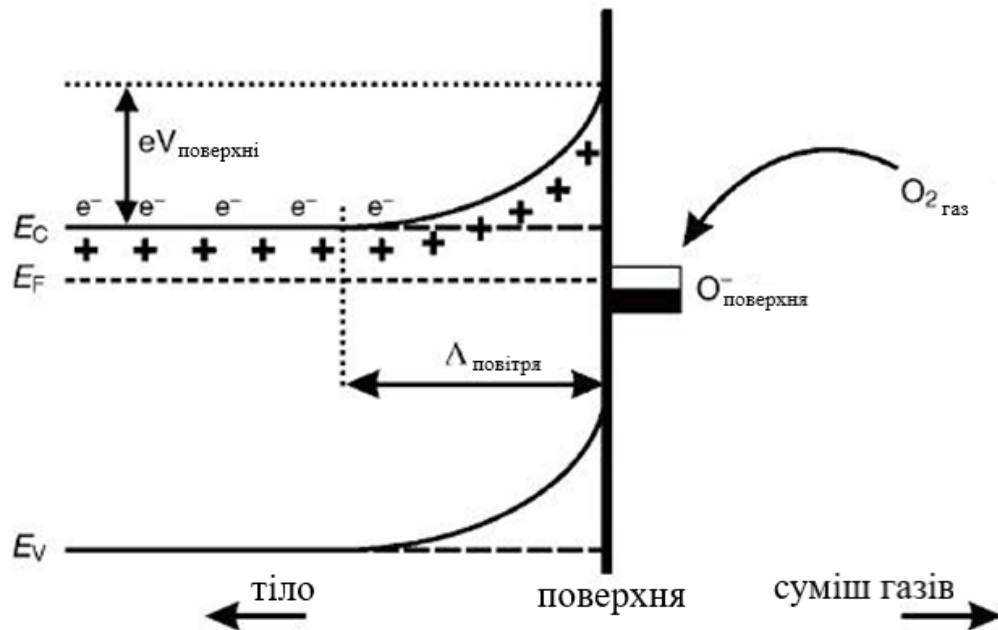


Рисунок 3.1.3 – Модель зонної діаграми на межі розділу газу та поверхні n-типу провідності. E_V , E_F та E_C відповідно енергія валентної зони, рівня Фермі та зони провідності. $eV_{\text{повітря}}$ відповідає зміні потенціального бар'єра в залежності від $\Delta_{\text{повітря}}$

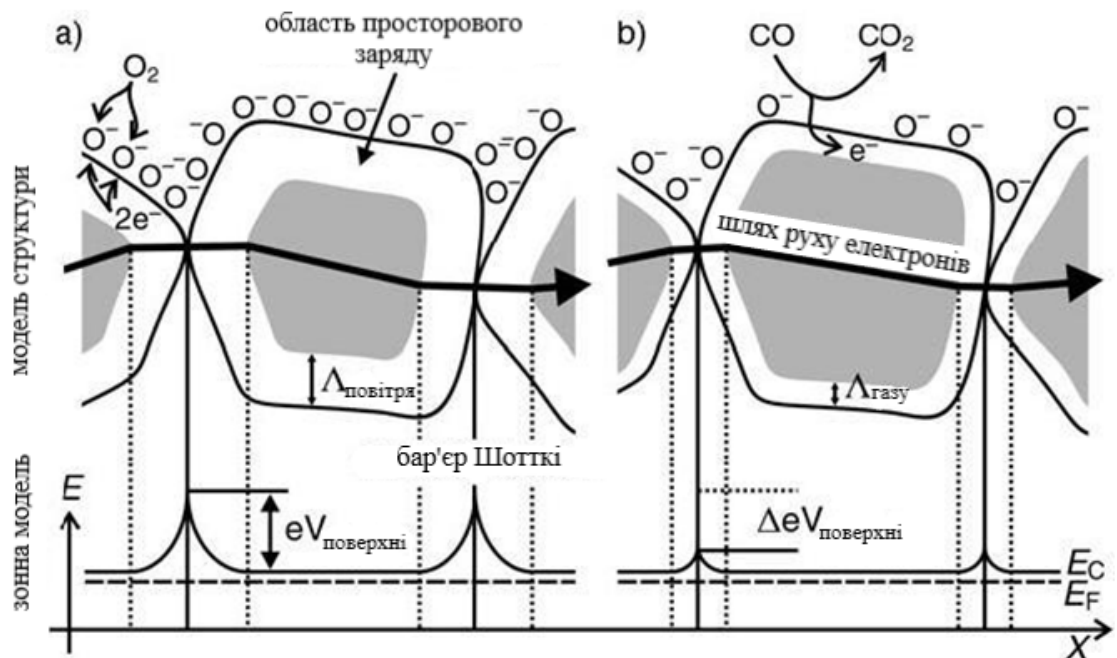


Рисунок 3.1.4 – Структурна модель провідності з (а) та без (б) CO на поверхні сенсора з n-типом провідності

Як видно на рис.5.5, рух носія заряду, у нашому випадку електрона, залежить від ширини забороненої зони між зернами. При наявності у суміші газу

CO він віддає електрон, чим змінює зонну модель зменшуючи бар'єр Шотткі. Це призводить до збільшення числа електронів, яким вистачає енергії перейти з одного зерна до наступного, що змінює електропровідність, а отже і опір сенсора.

3.2. Метод побудови

Для демонстрації процесу виготовлення використаємо дані з патенту US 7,441,440 B2 [12]. Сенсор являє собою двосторонню структуру, виготовлену методом тіньової маски.

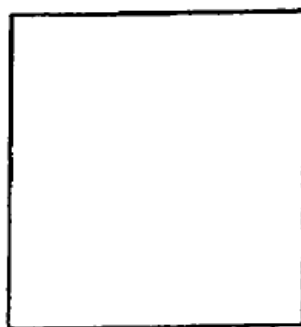


Рисунок 3.2.1 – Вигляд нижньої сторони підкладки на початку виробництва

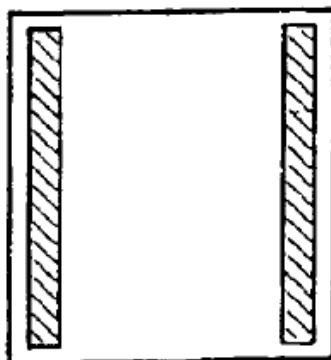


Рисунок 3.2.2 – Схематичний вигляд нижньої сторони підкладки з нанесеними контактними майданчиками



Рисунок 3.2.3 – Схематичний вигляд нижньої сторони підкладки з нанесеним нагрівачем

На даних схематичних малюнках зображено схематичний вигляд нижньої сторони сенсора, а саме нагрівача. Нагрівач відіграє важливу роль при роботі сенсора, так як він повинен підтримувати робочу температуру сенсора довгий період часу. В якості матеріалу для нагрівача використовують платину.

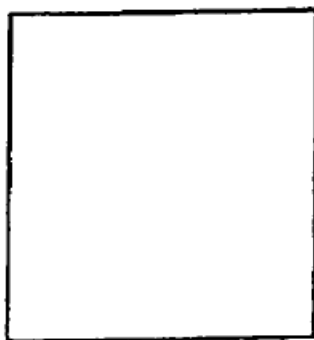


Рисунок 3.2.4 – Схематичний вигляд підкладки на початку виробництва

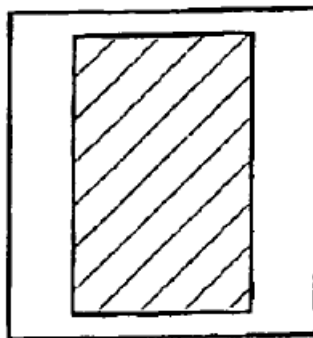


Рисунок 3.2.5 – Схематчний вигляд верхньої сторони підкладки з нанесеним шаром адсорбента

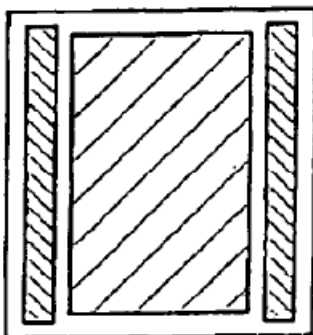


Рисунок 3.2.6 – Схематчний вигляд верхньої сторони підкладки з нанесеними контактними майданчиками

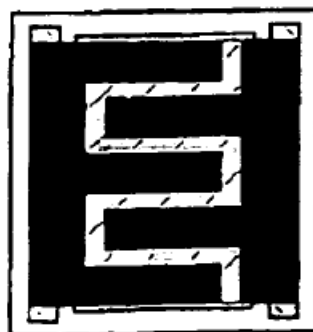


Рисунок 3.2.7 – Схематчний вигляд верхньої сторони підкладки з нанесеним контактним шаром

В оксиди металів. На сьогоднішній день досліджено багато видів оксидів, найбільш вживаними є: Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , SrO , In_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , GeO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 та інші[13]. На рис.4.7. контактний шар наноситься у спеціальній формі гребінки, це потрібно для збільшення довжини контакту до самого сенсора. Це дозволяє збільшити площу поверхні адсорбента та збільшити контактну площу між контактним шаром та адсорбатом. На рис.3.2.1 – 3.2.7 зображено схематичний вигляд поверхні та процесу побудови сенсора. Реальна будова сенсора інша, та має свої особливості. На рис.3.2.8 зображено готовий вигляд напівпровідниковий резистивний сенсора газу з підписами розмірів та відповідних ділянок поверхні. Запатентований пристрій має головну особливість – його нагрівач знаходиться на одній поверхні з самим сенсором, а не на зворотній від нього. Дана особливість дозволяє зменшити кількість технологічних процесів при виготовленні, що зменшує кінцеву ціну приладу.

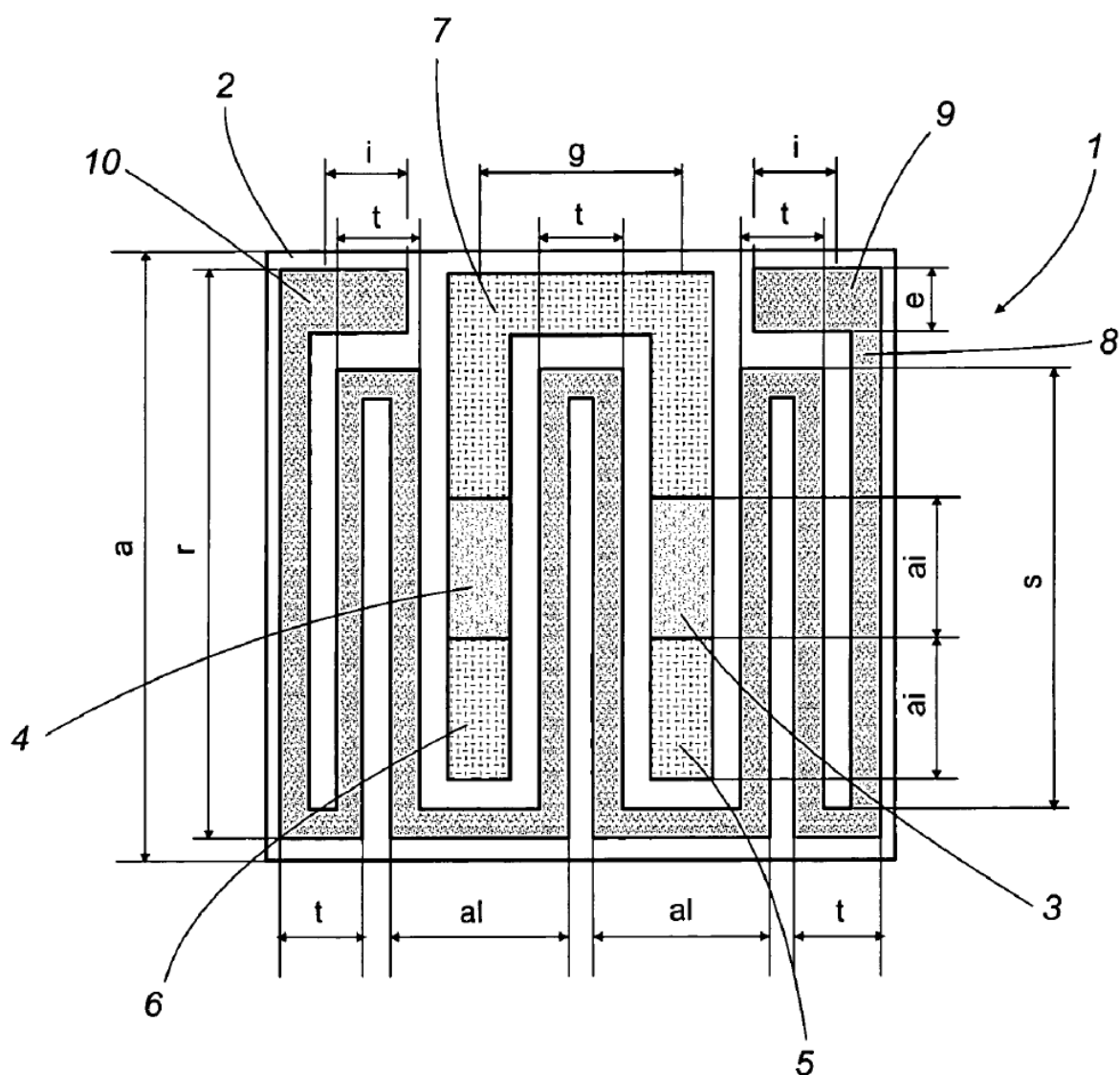


Рисунок 3.2.8 – Вигляд поверхні напівпровідникового резистивного сенсора газу

Розберемо докладніше структуру сенсора:

1 – Загальний вигляд пристрою.

2 – Ізоляційна підкладка.

3 та 4 – тонка плівка адсорбента.

5, 6 та 7 – контактні майданчики для вимірювання опору плівок адсорбента.

8 – нагрівач сенсора.

9 та 10 – контактні майданчики для живлення нагрівача.

a =	3.0
b =	1.24
c =	0.88
d =	0.87
e =	0.3
f =	0.66
g =	1.0
h =	0.33
i =	0.4
l =	0.27
m =	0.10
n =	1.82
o =	0.38
p =	0.92
q =	0.76
r =	2.8
s =	2.16
t =	0.42
u =	0.54
v =	0.62
z =	0.60
aa =	0.05
ab =	0.14
ac =	0.12
ad =	0.2
ae =	0.82
af =	0.64
ag =	0.98
ah =	1.28
ai =	0.71
al =	0.81

Рисунок 3.2.9 – Розміри приладу в мм, запропоновані в патенті

Згори розташована таблиця розмірів, які запропонували в патенті, але також є можливість зменшення габаритів, з запропонованих габаритів 3x3 мм до 250x250 мкм.

Розберемо процес виготовлення даного сенсора. Побудова виконується через вікна в фоторезисті за допомогою катодного, або магнетронного розпилення. Шаблони фоторезистів зображені на рис. 3.2.10 – 3.2.12.

Перший фотошаблон, зображений на рис.3.2.10, використовується для нанесення шару адсорбенту. Завдяки наявності двох плівок є можливість нанесення двох різних адсорбентів для дослідження двох різних газів, що суттєво збільшує діапазон можливостей даного приладу. Це досягається закриттям одного

з двох отворів в фоторезисті, після нанесення першого адсорбента він закривається та відкривається другий. Данна операція потребує тільки одного додаткового кроку в процесі побудови та не сильно впливає на ціну приладу.

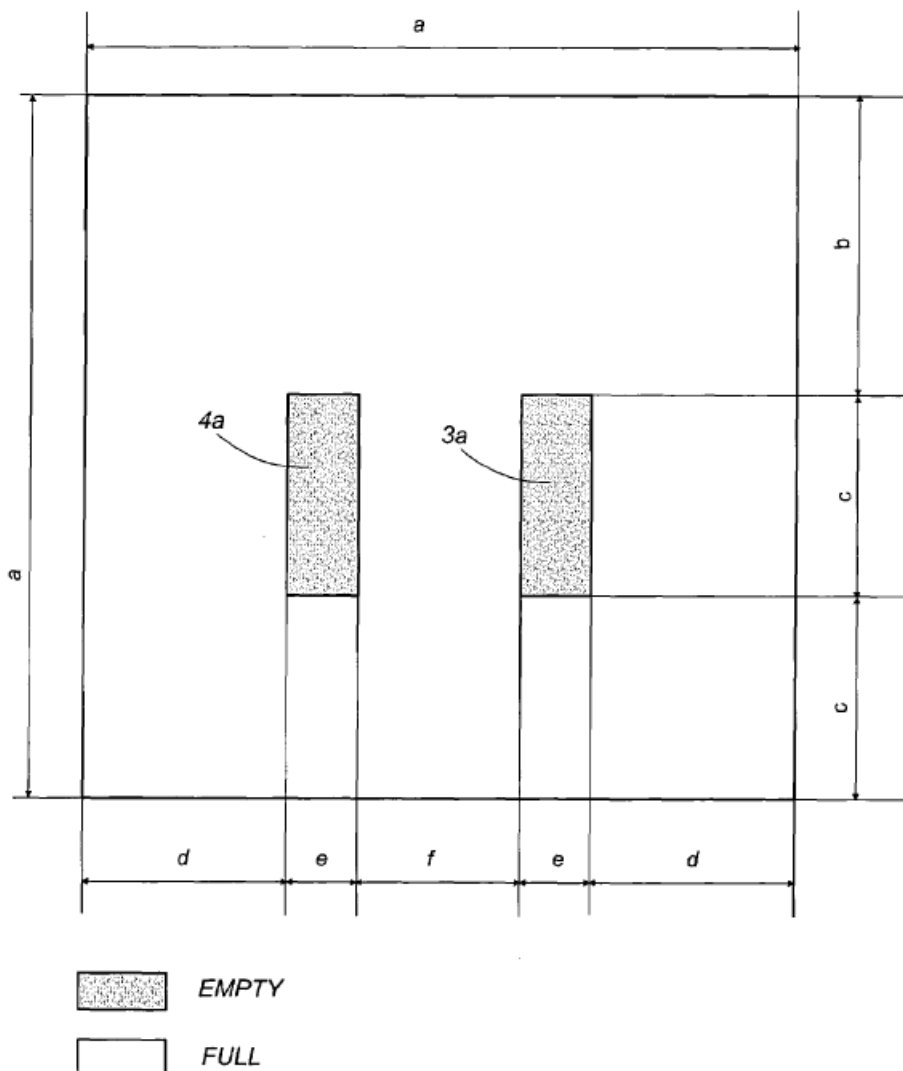


Рисунок 3.2.10 – Фотошаблон для нанесення плівок адсорбенту, сірим позначено отвори в фоторезисті

В якості матеріалу для плівок адсорбенту а патенті використовується оксиди олова, цинку та заліза. Після нанесення плівки може постати потреба в її стабілізації окисленням, або термічно.

Наступним кроком є створення контактних майданчиків та нагрівача сенсора. Даний крок розділений на дві частини. Перша частина відбувається з використанням фотошаблону зображеного на рис.3.2.11. Даний фотошаблон

використовується для створення контактних майданчиків, на які будуть припаюватися електричні дроти, які виготовлені з золота. Через контактні майданчики відбувається живлення нагрівача та знімання показників з плівок адсорбенту.

На фотошаблоні з рис.3.2.11 зображено п'ять вікон: 11а, 12а, 13а, 14а та 15а. Вони використовуються для живлення схема. Контакти 14а та 15а використовуються для живлення нагрівача. Контакти 11а, 12а та 13а використовуються для зняття параметрів адсорбента. Контакт 13а використовується для контакту з землею.

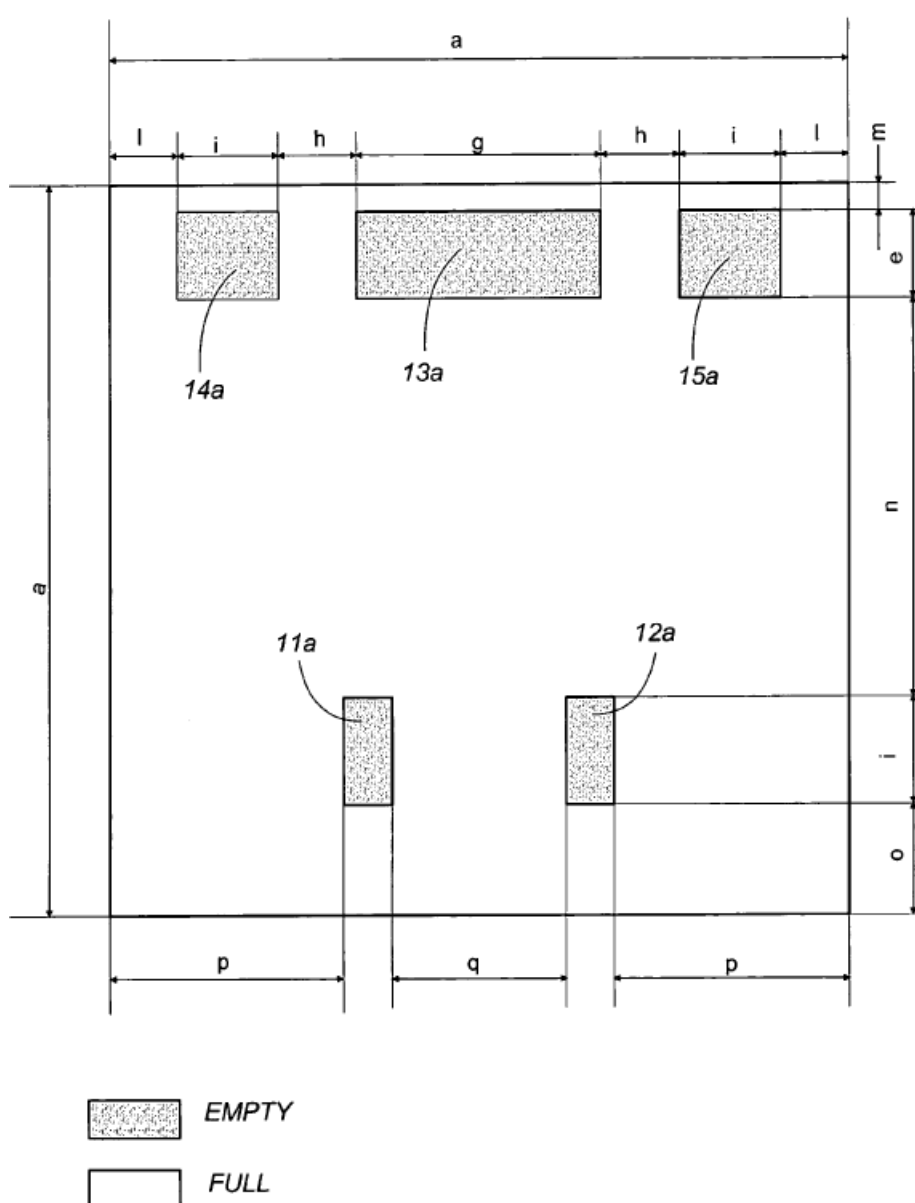


Рисунок 3.2.11 – Фотошаблон для створення контактних майданчиків

Представлена у патенті схема розміщення нагрівника представляє собою змієподібну конструкцію, у вигляді букви Ш, в між шпильками якої знаходяться чутливий елемент. В патенті зазначено що форма та структура нагрівника може бути зміненою за для досягнення потрібних значень температури та напруги на ній.

На рис.3.2.13 зображено графіки результатів тестів. В якості адсорбента використовувався SnO_2 , досліджувалася зміна струму від тиску монооксиду вуглецю в двох його стаціонарних концентрація 20 та 200 ppm. В патенті також зазначено тест при 5 ppm, але він не увійшов в межі графіка.

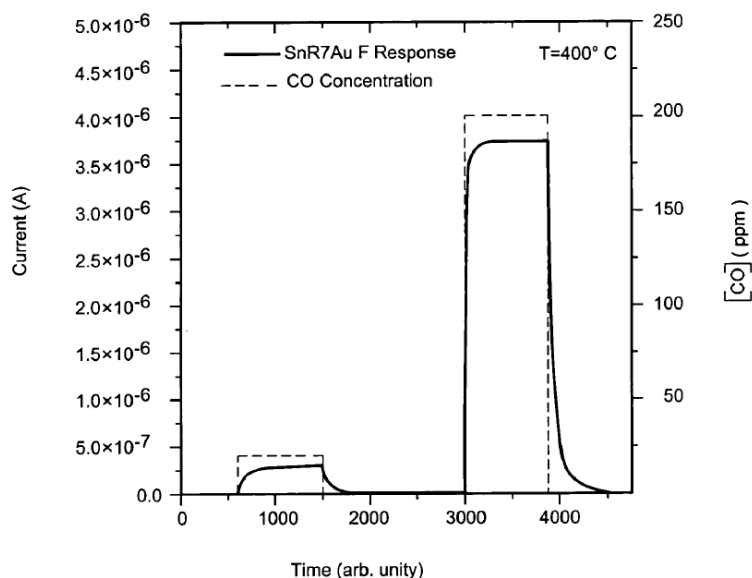


Рисунок 3.2.13 – Графіки результатів тестового відгуку першого сенсору газу

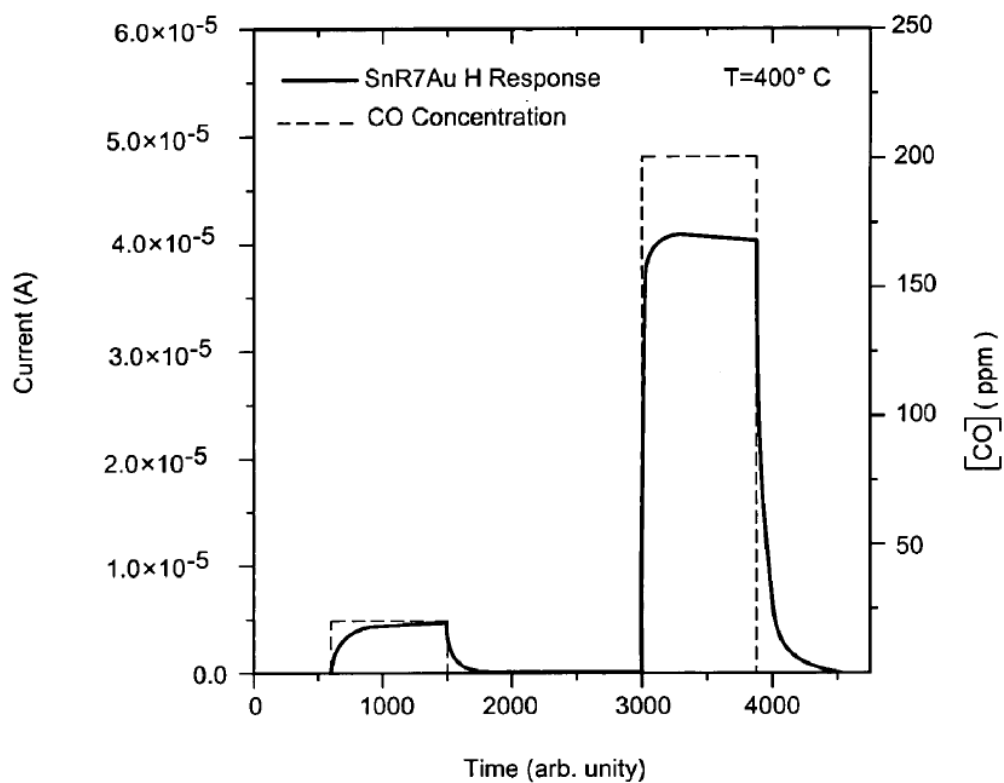


Рисунок 3.2.14 – Графіки результатів тестового відгуку другого сенсору газу

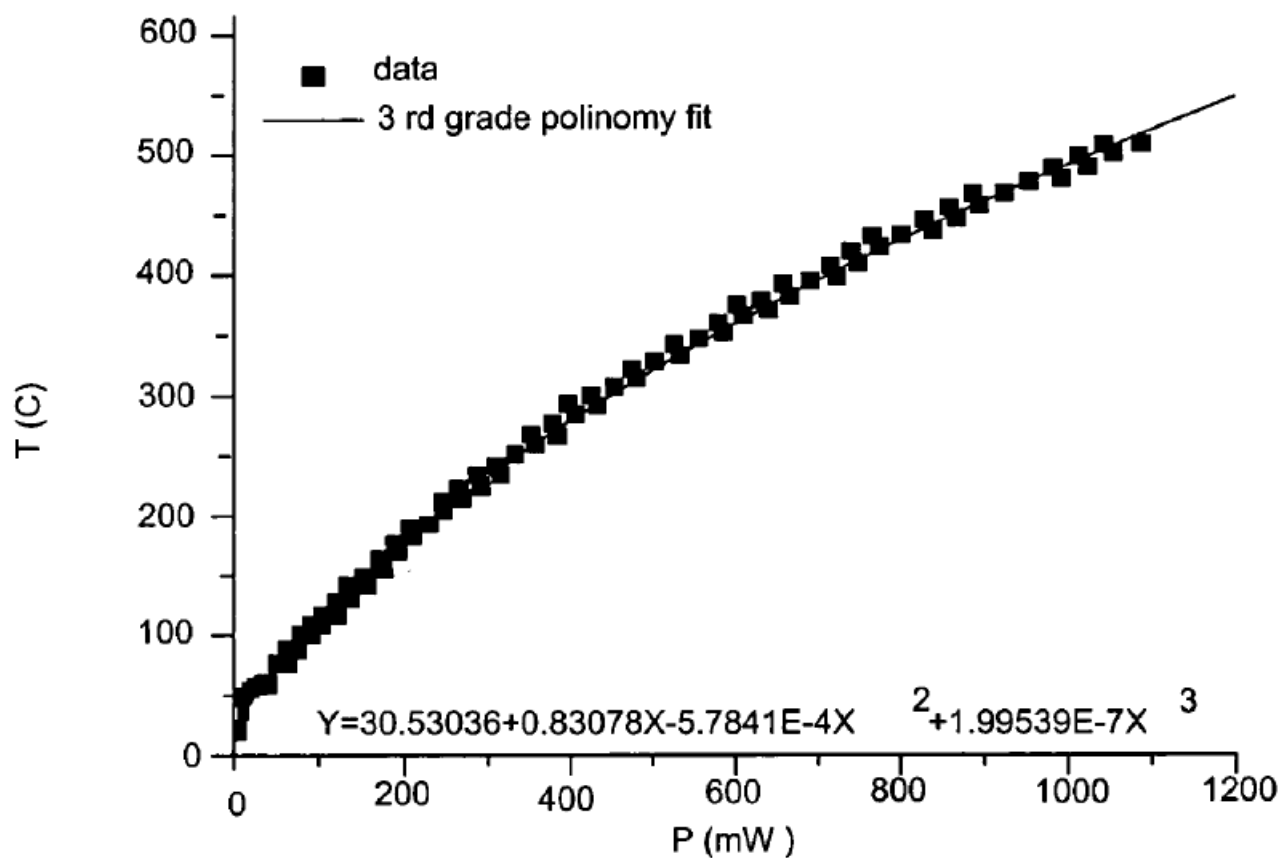


Рисунок 3.2.15 – Графік результатів тестів з поліномом 3-го роду

Завдяки особливості конструкції є можливість одночасного дослідження суміші газу за допомогою двох різних адсорбентів. Завдяки конструкції з знаходженням нагрівача та адсорбенту з однієї сторони спрощується пайка електричних дрітів до сенсора та підбір корпусу для нього. В патенті рекомендується використання корпусу ТО8. Також завдяки знаходженні усіх елементів сенсора з однієї сторони використовується тільки три кроки для побудови сенсора, на відміну від сьомих кроків при звичайній технології. У фінальному вигляді сенсор буде виглядати як на рис.3.2.15.

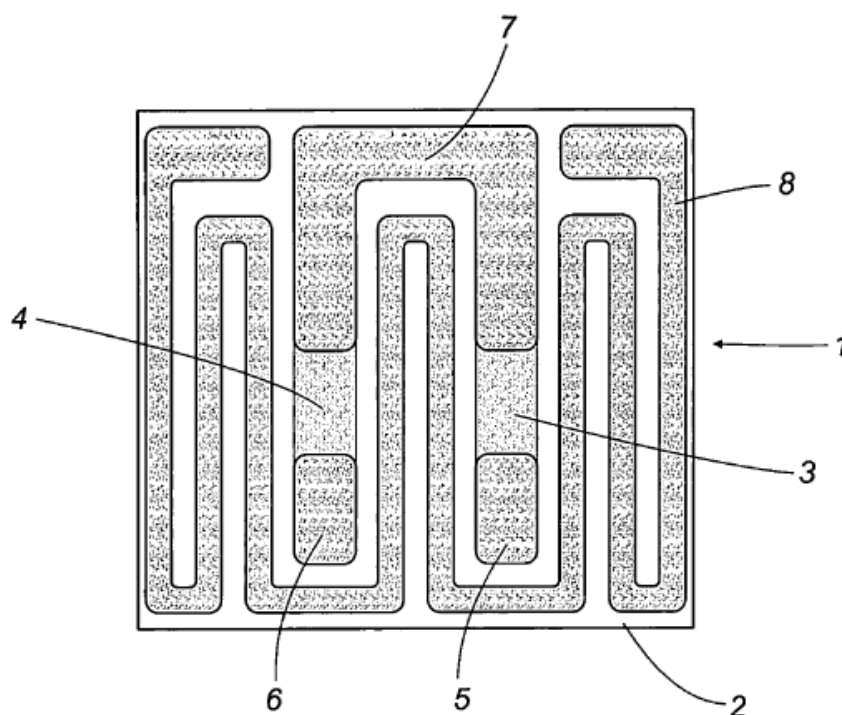


Рисунок 3.2.16 – Фінальний вигляд сенсора з урахуванням розміття

3.3. Можливості поліпшення

Один з головних критеріїв сенсора газу є його чутливість до досліджуваних газів. Існують чотири основних принципи що збільшують його чутливість: матеріал адсорбенту, покращення поверхні благородними металами, мікроструктура поверхні та контролювання вологості та температури. В даному розділі будуть розглянуті шляхи підвищення чутливості напівпровідникового резистивного сенсора газу.

3.3.1. Матеріал адсорбенту

За останні роки напівпровідникові оксиди були ретельно досліджені у різних температурних діапазонах для виявлення простих газів. Їх досліджували за багатьма параметрами, основними з яких були адсорбційна здатність, каталітична активність та чутливість. Хоча деякі матеріали мали досить гарні результати, але більшість не підходила для усіх вимог. Для вирішення цієї задачі почали використовувати композитні матеріали, які були виготовлені з подвійних, потрійних, четвертинних та ще складніших оксидів металів. Для прикладу список часто зустрічаємих подвійних оксидів[10]: $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, ZnO-CuO . Окрім звичайних напівпровідникових оксидів можуть використовувати інші матеріали, як органічні та карбонові нанодроти.

В якості прикладу переваги використання композитних матеріалів переглянемо подвійний оксид $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$. За результатами тестів композит дав більшу чутливість, ніж окремо кожен з оксидів, що свідчить про доцільність використання композитних матеріалів. На сьогоднішній день ще невідомо процес який підвищує чутливість, яку називають синергією між двома елементами. Існує тільки одна досить правдоподібна теорія від de Lacy Costello та його команди. Для пояснення процесу вони взяли за приклад реакцію між композитом $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ та бутанолом. В результаті реакції бутанол ефективно дегідрується в бутан з діоксидом олова. Але діоксид олова не ефективний в реакції каталітичного розпаду бутану, в той час коли оксид цинку навпаки, дуже ефективний, він і вступає в реакцію каталітичного розпаду бутану.

На рис.3.3.1.1 зображено чутливість окремих оксидів та їх композитів. За результатами з графіків можна зробити висновок що створення синергії можливе тільки в окремих композитах та для окремих досліджуваних газів. Оксид олова та індію показав себе на рівні композиту з оксидів олова з цинком та краще ніж оксид цинку та композит оксидів з цинку та індію. Але композит з оксидів олова та індію показав значно більший показник чутливості, що вказує на рентабельність подальших досліджень нових композитів.

Підсумовуючи, створення композитів приведе до збільшення чутливості сенсорів, але в той же час композитні сенсори стануть більш вузькоспеціалізованими, в той же час коли використання одного оксиду в якості адсорбенту буде використовуватися в широко спеціалізованих сенсорах.

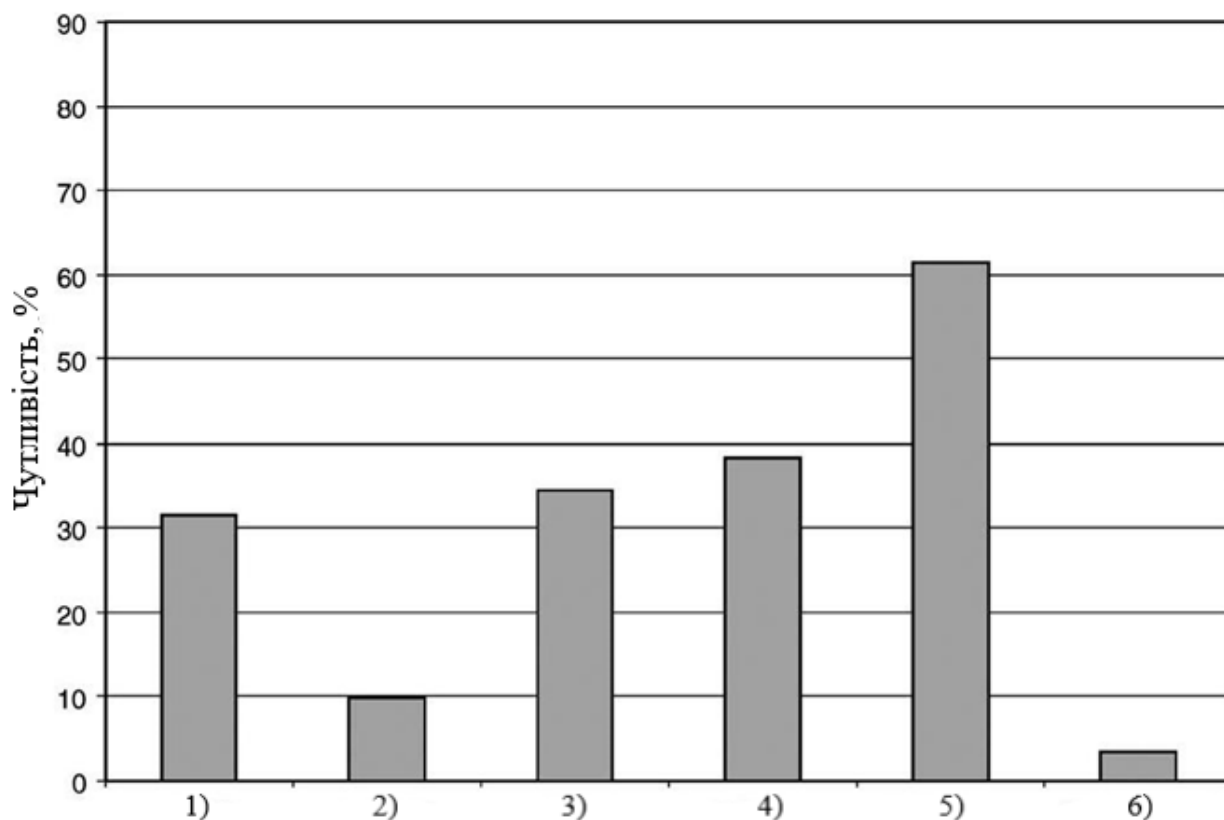


Рисунок 3.3.1.1 – Графіки чутливості на пари етанолу оксидів олова(1), цинку(2), індію(3) та композитів з пари оксидів олова та цинку(4), олова та індію(5), цинку та індію(6)

3.3.2. Покращення поверхні благородними металами

Як було сказано попередньо, використання одного оксиду в якості адсорбенту не дає найбільшу чутливість. Широко використовувані матеріали оксидів: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Cu_2O , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 мають малу каталітичну активність. Для її покращення використовують благородні метали.

Благородні метали мають високу каталізаторами окислення, використовуючи це можливо підсилити каталітичні реакції на поверхні активного

елемента. Є різні способи нанесення металу на поверхню сенсора: метод просочення (impregnation method), золь-гель метод, метод магнетронного розпилення та метод термічного напилення. Різні модифікації поверхні можуть бути отриманими різними методами нанесення металу. Наприклад використання золь-гель методу приведе до утворення суміші благородного металу з оксидом, а використовуючи методи магнетронного розпилення та термічного напилення приведе до розташування частинок благородного металу на поверхні оксиду. Останній метод простіший, тому він буде детальніше розглянутий.

На поверхню оксиду олова SnO_2 було нанесено паладій Pd. На рис.3.3.2.1.[9] [14] зображено отримане з ТЕМ вигляд поверхні оксиду олова з частинками паладію.

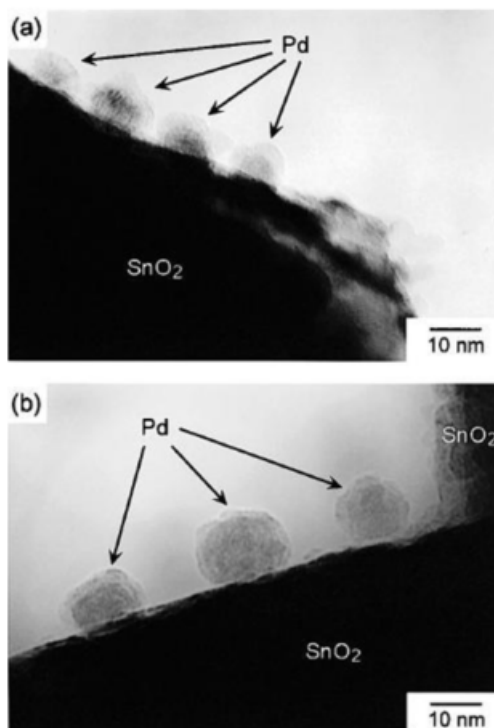


Рисунок 3.3.2.1 – Два зображення оксиду олова з частинками паладію на його поверхні[14]

В якості благородного металу використовували платину, золото, паладій, срібло та ще інші. В результаті тестів було зафіксовано зростання чутливості сенсорів. Хоча механізми, які проходять при роботі таких сенсорів не відомі, але є

дві теорії, які описані в роботі[15]. Перша теорія основана на електронному механізмі, друга на хімічному.

В першій теорії вважається що при наявності частинки утворюються зона виснаження навколо цієї частинки (рис.3.3.2.2(b)) та модуляція нано-бар'єру Шотткі. Ці процеси обумовлені зміною стану окислення паладію, зумовлені адсорбцією та десорбцією молекул кисню. Хоча дана теорія пояснює процес збільшення чутливості, вона не може пояснити кінетичні та температурні залежності викликані функціоналізацією паладію.

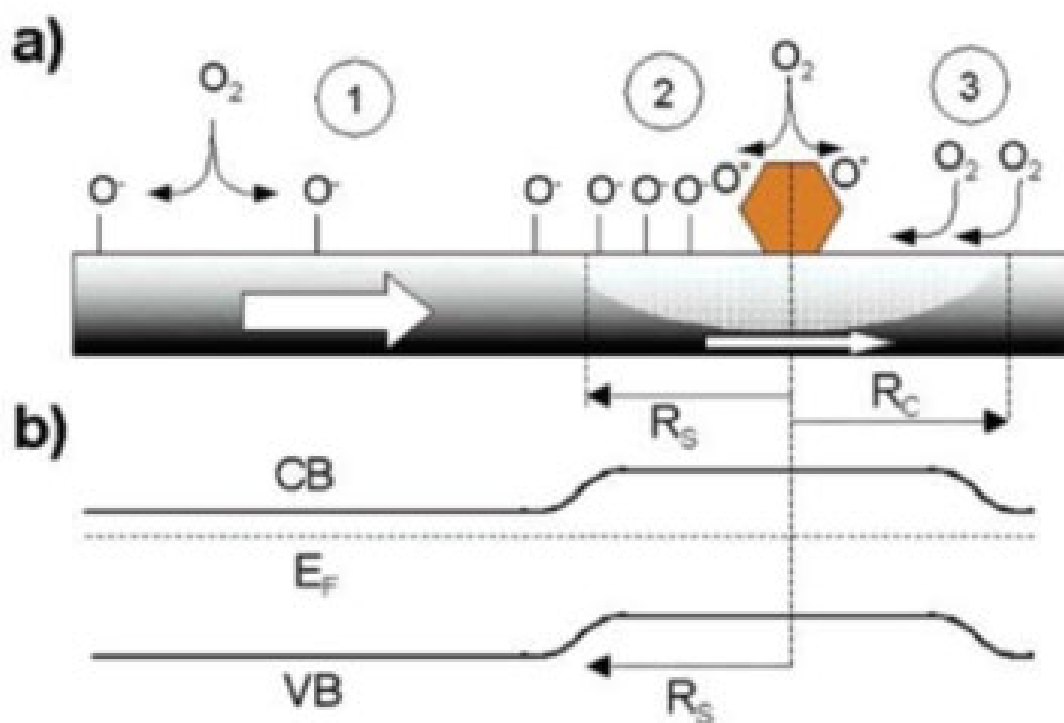


Рисунок 3.3.2.2 – Схематичне зображення поверхні SnO₂ від час впливу на нього O₂ на ділянці без (a) та з (b) частинкою Pd [15]. CB – зона провідності, VB – валентна зона, E_F – рівень енергії Фермі, R_C – радіус захоплення частинок

Друга теорія основана на високоефективній дисоціаційній каталітичній здатності паладію. Іонсорбція кисню відбувається на місцях дифектів поверхні сенсора (рис.3.3.2.2(a(1))). Паладій є кращим каталізатором дисоціації кисню, завдяки чому він каталітично активує дисоціацію молекулярного кисню, як показано в процесі 1 рис.3.3.2.2. Потім атомні продукти дифундують до оксиду металу, процес 2 рис.3.3.2.2, треба зауважити що молекули кисню можуть

недовго перебувати на оксиді та дифундують до каталізатора перед їх десорбцією, процес з рис.3.3.2.2, але це також тільки теорія[16]. Даний ефект отримав назву “перекидання назад”.

Підсумовуючи, даний метод збільшення чутливості має можливість використання звичайних оксидів за для збільшення їх ефективності, хоча це створює додаткові процеси під час виробництва.

3.3.3. Мікроструктура поверхні

Робочі характеристики сенсорів газу залежать від двох функцій: рецепторною та перетворювальною. Головною є остання функція, яка вказує на ефективність перетворення хімічної взаємодії в електричних сигнал. Як було сказано раніше, якість поверхні сильно впливає на кількість зерна, а їх кількість на провідність та чутливість сенсора. Розглянемо вплив морфології та кристалічної структури на чутливість напівпровідникового резистивного сенсора газу.

Експериментальне дослідження теорії що чутливість сенсора може бути збільшена шляхом використання матеріал з дуже маленькими частинками. Ці частинки були досліджені [17] на вплив їх розмірів на їх чутливість до газу. В якості матеріалу використовували SnO_2 , а в якості газу CO , результати графічно відображені на рис.3.3.3.1. Чутливість до іншого газу H_2 зображена на рис.3.3.3.2[18]. Як видно з графіків чутливість збільшується майже у 10 разів. У результатах з рис.3.3.3.1 при розмірі приблизно 5 нм чутливість збільшилась у майже 10 разів ніж при 20 нм, у той же час з графіка рис.3.3.3.2 при розмірах 20 нм чутливість збільшилась теж майже у 10 разів.

Зі зменшенням розмірів частинок настає момент коли розміри зерна удвічі менші за товщину шарів при поверхневого заряду, після цього зерно повністю задіяно в області просторового заряду. В даній області потрібно враховувати поверхневий вплив на мобільність вільних носіїв заряду. Це відбувається через те, що кількість зіткнень вільних носіїв заряду в та за межами

зерна стає однаковою. Однак, кількість зіткнень в зернах можливо впливати адсорбцією, яка створює нові центри розсіювання.

Також не завжди зменшення розмірів частинок позитивно впливає на чутливість, так частинка розміром 50 нм з нанокристалів SnO_2 отриманих методом золь-гель мали більше реакцію та менший час реакції ніж виготовлений з гідротермально синтезованих кристалів розміром 12-13 нм. Також зменшення розмірів частинок приводить до втрат структурної стійкості та часову стійкість сенсорів.

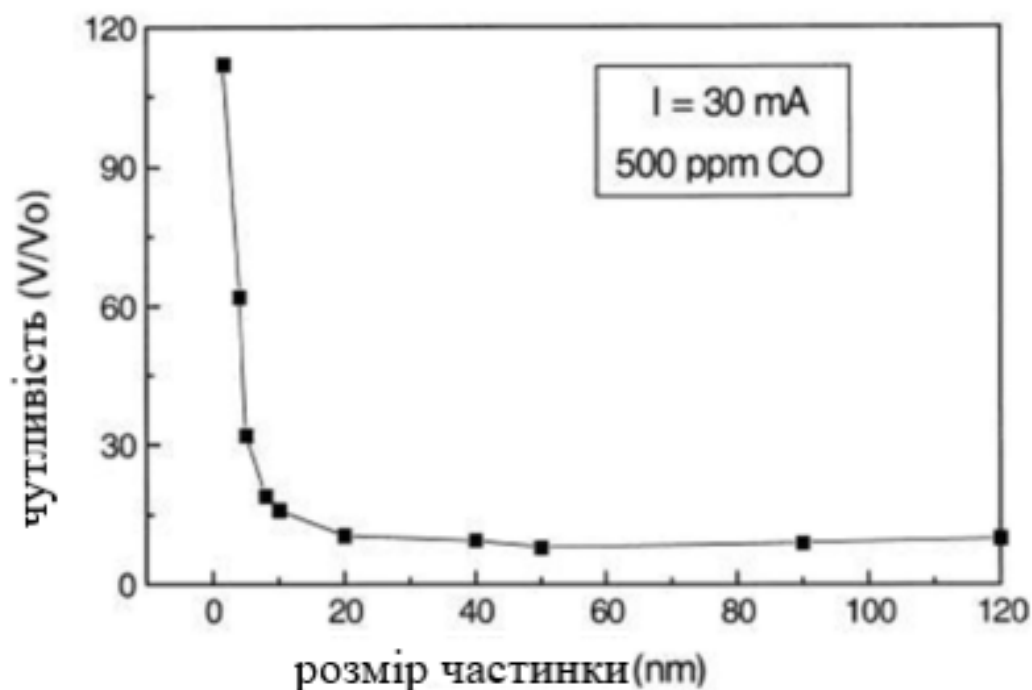


Рисунок 3.3.3.1 – Залежність чутливості від розміру частинки з SnO_2 до газу CO

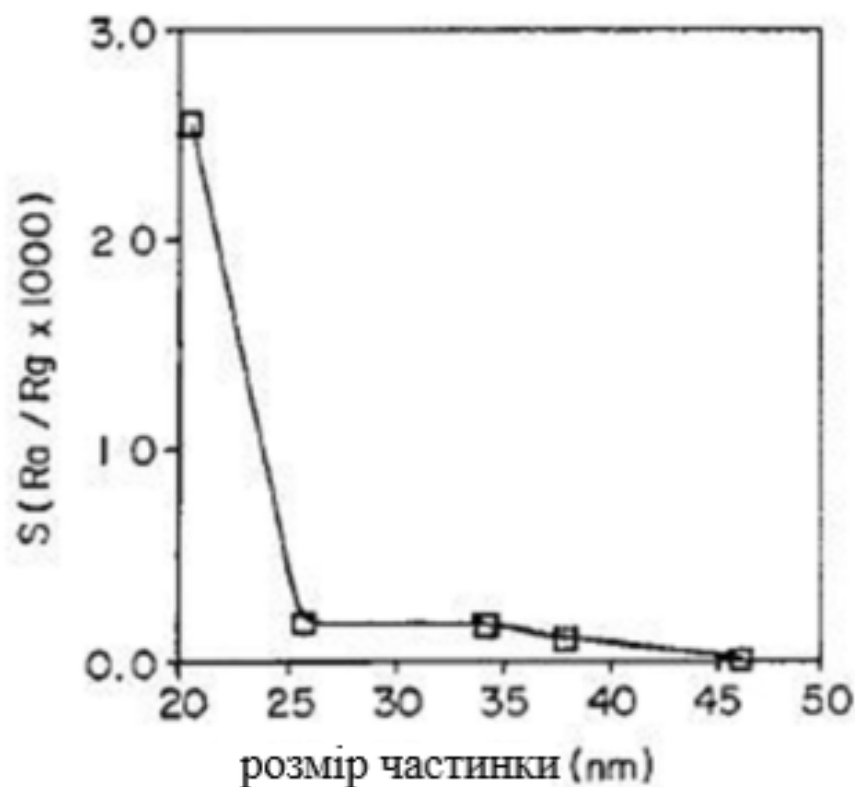


Рисунок 3.3.3.2 – Залежність чутливості від розміру частинки з SnO_2 до газу H_2

Іншим способом є зміна форми частинок сенсора, такі параметри як: структура, фаза, форма, розмір та розподіл розмірів можливо змінювати при виготовленні частинок. Реакційну та селективну здатність нанокаталізаторів можливо налаштовувати, керуючи їх формою. Оскільки їх форма визначатиме їх кристалографічні грані, що знаходяться на поверхні кристалу, можливо змінювати кількість атомів розташованих на краях або кутах нанокристалів. В роботі [19] було створено рівномірно восьмигранні, усічений восьмигранний та 14-гранний мікрокристали ZnSnO_3 шляхом додавання різної кількості додецилбензолу сульфонату натрію (SDBS)(рис.3.3.3.3). Дані кристали були досліджені на реакцію газів: H_2S , HCHO та $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис.3.3.3.4). Результати показали, що 14-гранний багатогранник ZnSnO_3 має більшу чутливість, ніж октаедра, завдяки більшій площі активної поверхні граней з орієнтацією $\{100\}$. Така орієнтація забезпечує більш активний простір для взаємодії між ZnSnO_3 та газами.

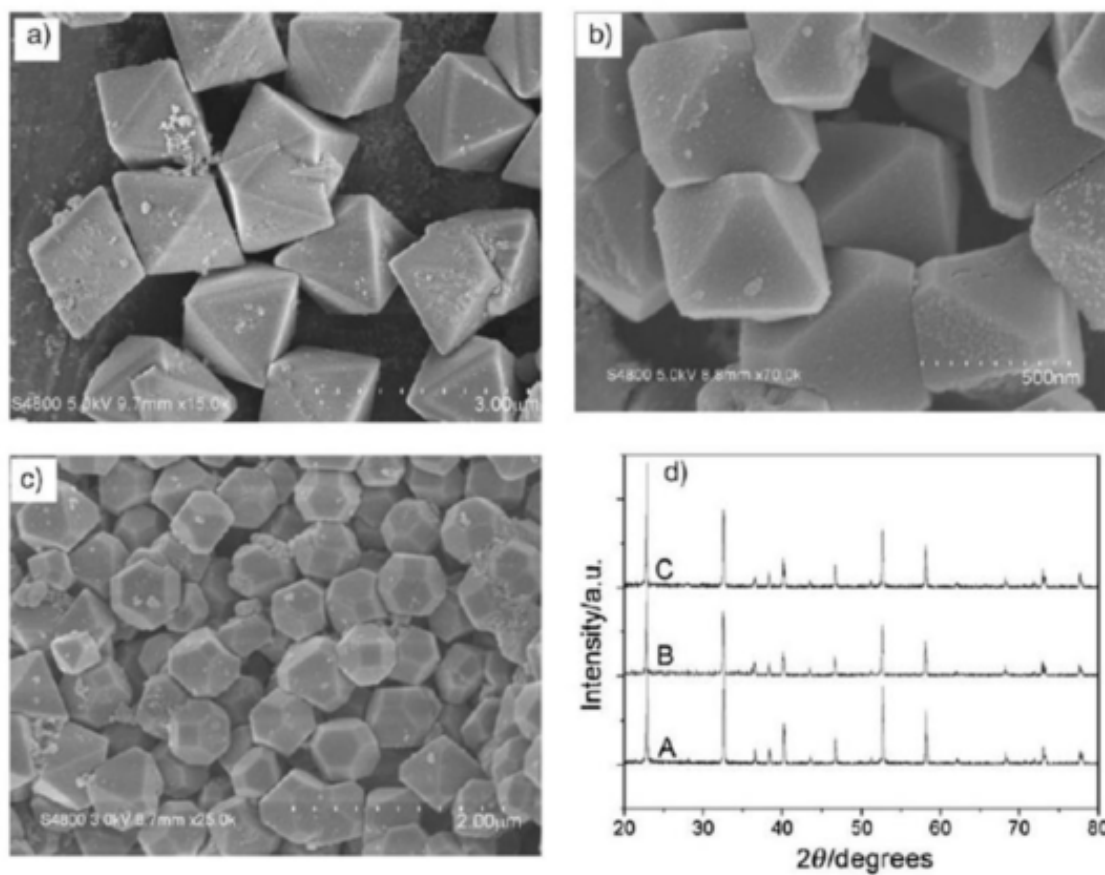


Рисунок 3.3.3.3 – СЕМ зображення кристалів ZnSnO₃. Де (а) – восьмигранні кристали – СТАВ = 0.15 М, (b) – усічені восьмигранні кристали – СТАВ = 0.4 М, (c) – 14-гранний кристали – СТАВ = 0.75 М

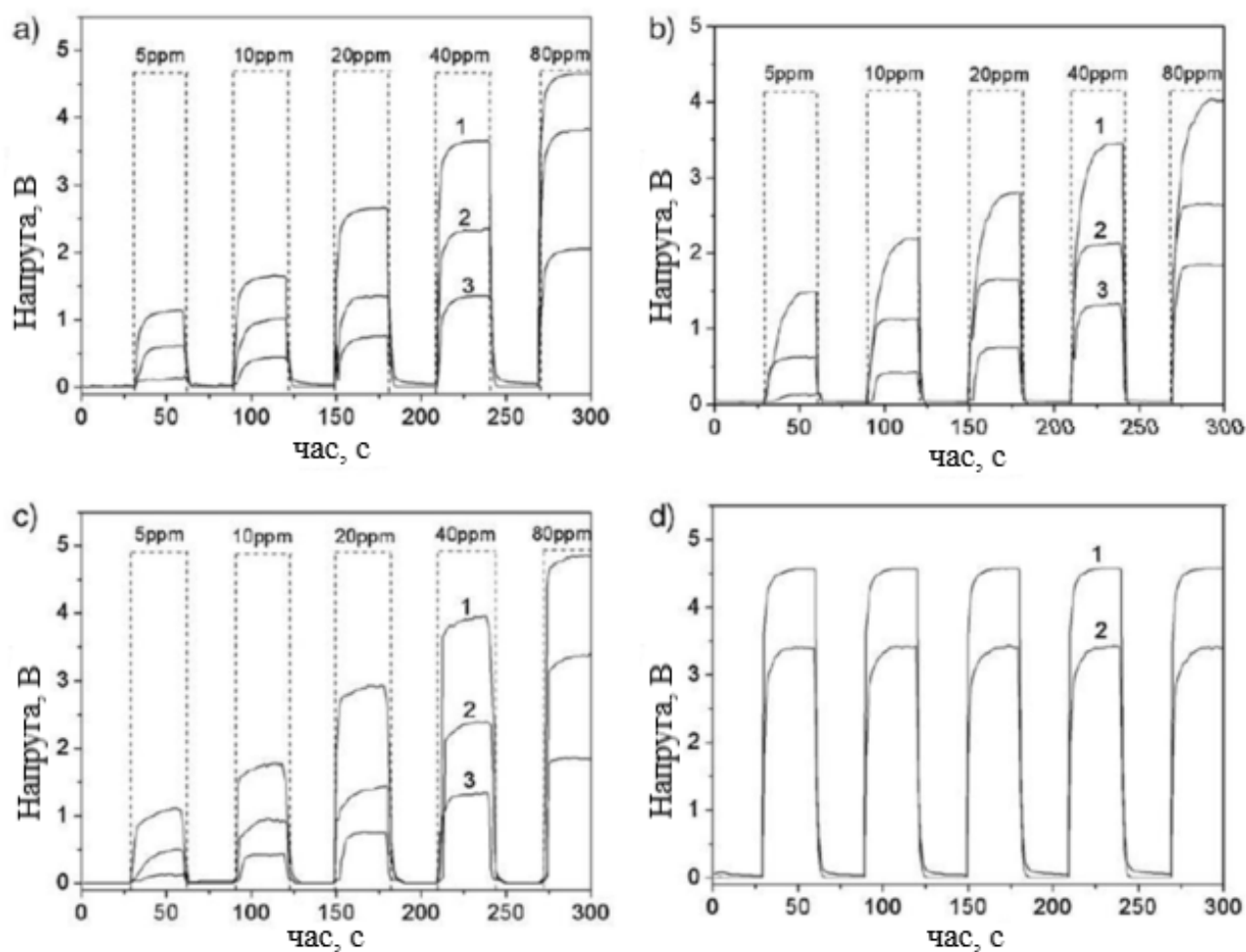


Рисунок 3.3.3.4 – Реакція ZnSnO_3 на (a) – H_2S , (b) – HCHO , (c) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (d) – H_2 при 70ppm. Де (1) – 14-гранні кристали, (2) – восьмигранні кристали, (3) – порошок з ZnSnO_3

Як зрозуміло з попереднього, крім впливу кристалографічних граней, високе значення має співвідношення площі поверхні до об'єму. Однак високе співвідношення поверхні до об'єму можливо отримати не тільки за рахунок зменшення розміру зерна, але і за високопорядкованою структурою пор, таких як мезопориста структура або масиви нанотрубок. Хоча такі структури мають дуже високе співвідношення поверхні до об'єму, більшість таких структур оксидів металів не стабільні після видалення поверхнево-активної речовини і структура руйнується при високій температурі. Завдяки великій площі поверхні вони виступають допоміжними матеріалами, які дозволяють отримати дисперсні матеріали датчиків газу та каталізатори. На рис.3.3.4.5 показано чутливість

композитного датчика SnO_2 SBA-15 та звичайного датчик SnO_2 до 1000 ppm H_2 [20].

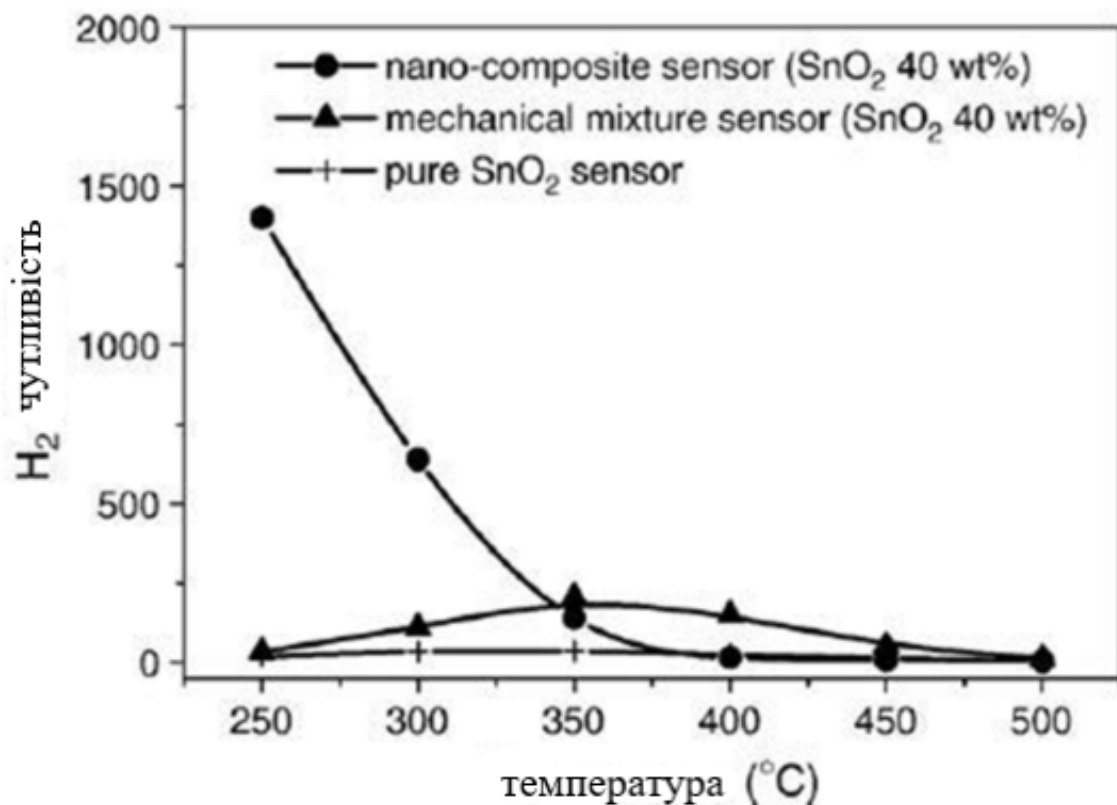


Рисунок 3.3.3.5 – Характеристика чутливості сенсорів газу в залежності від температури

Як видно з графіка SnO_2 SBA-15 демонструє значно більшу чутливість до H_2 , особливо при 250°C , коли чутливість датчика до 1000 ppm H_2 досягає 1400, майже в 40 разів вища ніж чистий SnO_2 . Також, оптимальна температура SnO_2 (40 wt%) / SBA-15 становить близько 250°C , що нижче температури чистого SnO_2 , що дорівнює 350°C . SBA-15 є хорошим адсорбентом для газів, завдяки чому нанокompозитний датчик адсорбує більше кисню, або водню, що сприяє реакції між воднем та адсорбованим киснем на поверхні. Адсорбція газів при низькій температурі може бути підсилена додаванням мезопористого SBA-15. Дослідження властивостей чутливих до метану датчиків на основі оксиду олова з каталізатором, підтримуваним оксидом алюмінію, показали відмінний стимулюючий ефект підтримуючого каталізатора Pd, що виникає внаслідок високої дисперсії частинок Pd на несучому матеріалі.

В розробці присутні наноструктурні сенсори, які враховують структурні особливості газочутливих матеріалів. Одновимірні оксиди металів можуть бути досить перспективними, як для фундаментальних досліджень, так для застосування через їх конструктивні особливості. Так, коли розмір зерна стане удвічі більше довжини хвилі Дебая, в кристаліті може розвинутилася область просторового заряду, що дозволяє досягти максимальної реакції датчика. Одновимірні матеріали легко можна зробити досить тонкими, порівнянними з довжиною хвилі Дебая, а найголовніше, вони повинні бути термодинамічно стійкими у порівнянні з наногранулами, сприяючи стабільній роботі газових сенсорів при високих температурах протягом тривалого часу. Одновимірні наноматеріали з оксиду металів: нанорубки, нанопрути, нанодроти та інші, демонструють ряд позитивних особливостей: легке виготовлення, відкрита поверхня, висока чутливість до газу та довготривала стабільність. Дані особливості роблять їх потенційною матеріальною платформою для наступного покоління резистивних сенсорів газу.

3.3.4. Контролювання вологості та температури

Вологість та температура сильно впливають на роботу напівпровідникових резистивних сенсорів газу. Вологість напряду впливає на процес роботи даних сенсорів. Як було сказано попередньо, для активного елемента потрібно мати максимальну кількість областей абсорбції. Волога, потрапляючи на поверхню сенсора, адсорбується на оксид металу, але вона не передає електрони. Це призводить до зменшення провідності, а отже чутливості сенсора. Також адсорбція молекул води призводить до зменшення хемосорбції кисню на поверхні SnO_2 через зменшення площі поверхні. З іншого боку, молекули води також виступають бар'єром проти адсорбції C_2H_2 . Поверхнева міграція C_2H_2 на поверхню SnO_2 стає утрудненою, тому чутливість знижується, а час реакції та відновлення збільшується. На рис.3.3.4.1 зображено схематичний процес адсорбції з та без вологи.

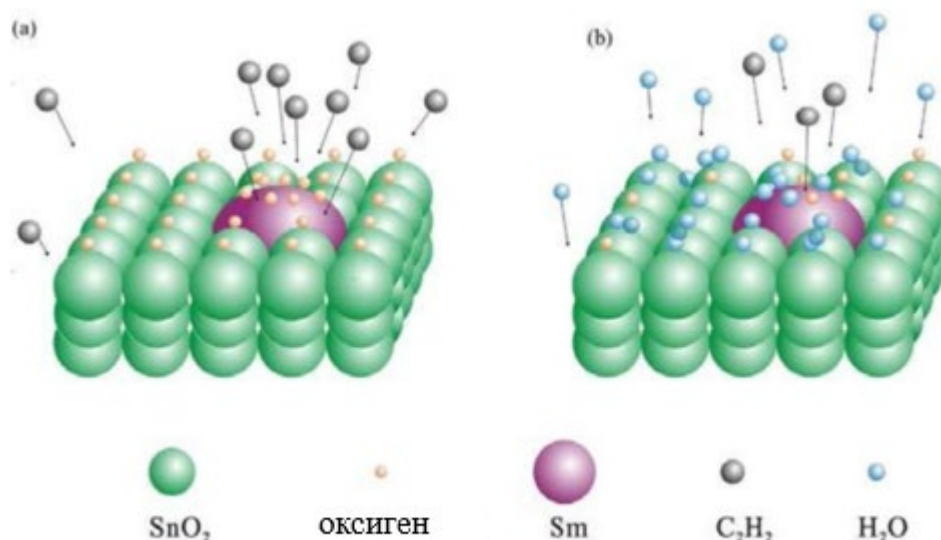


Рисунок 3.3.4.1 – Механізм адсорбції з (а), та без (b) води на поверхні SnO₂[22]

З графіка на рис.3.3.4.2 видно, що вологість сильно зменшує чутливість сенсора газу. Крім того, тривале опромінення вологих середовищ призводить до поступового формування на поверхні стійкого хемосорбованого OH-, який спричиняє прогресивне погіршення чутливості[L+11]. Спосіб десорбувати вологу є один, нагріти оксид більше 400° С. за тестами треба нагрівати сенсор до температури 450° С протягом декількох хвилин, що призводить до повного відновлення поверхні.

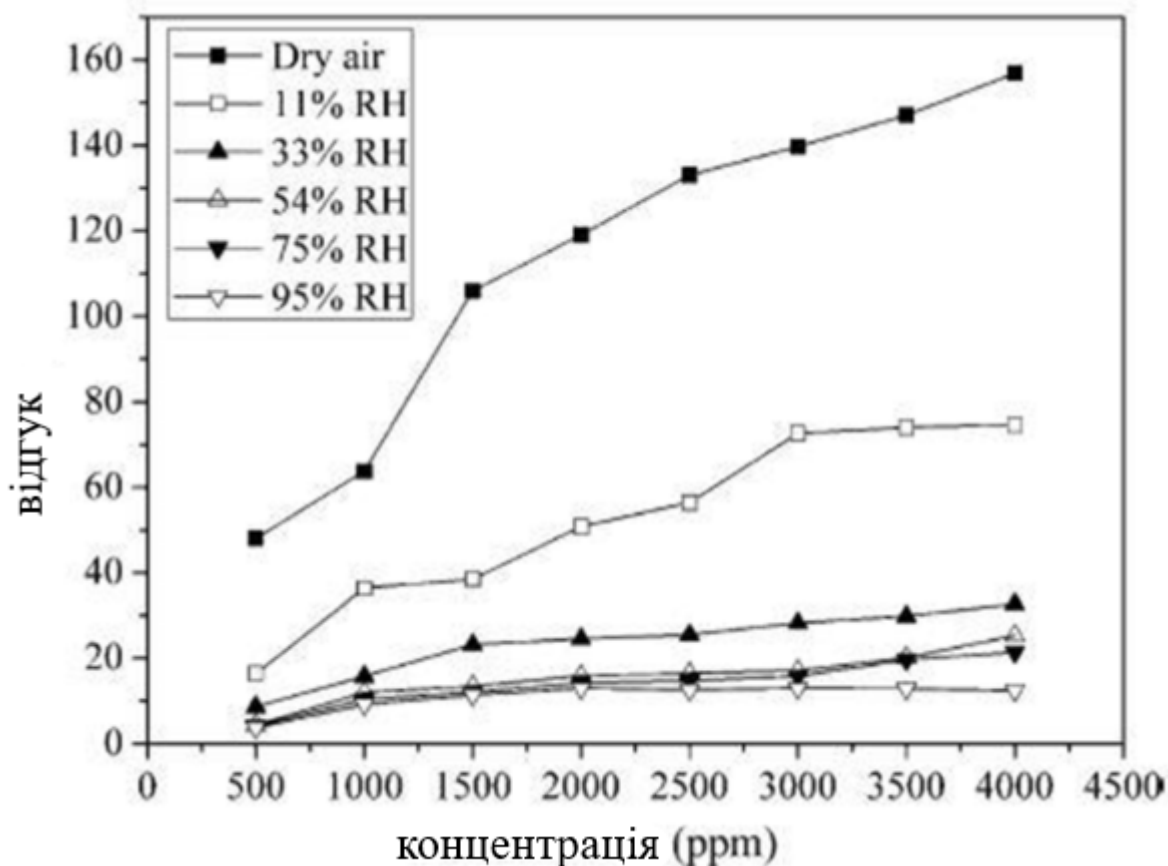


Рисунок 3.3.4.2 – Відгук оксиду Sm_2O_3 з SnO_2 на різні концентрації C_2H_2 з різною відотною вологістю[23]

Температура також є важливим фактором при роботі сенсорів газу. для прикладу наведено графік на рис.3.3.4.3. Усі сенсори газу, навіть на різних оксидах, мають приблизно однакову форму цього графіка. Чутливість збільшуються досягаючи максимуму при певній температурі, після неї чутливість швидко зменшуються, з подальшим збільшенням температури. Була запропонована теорія, що дана форма є результатом конкуренції між повільною кінетикою при низьких температурах та швидкою десорбцією при високих температурах[15].

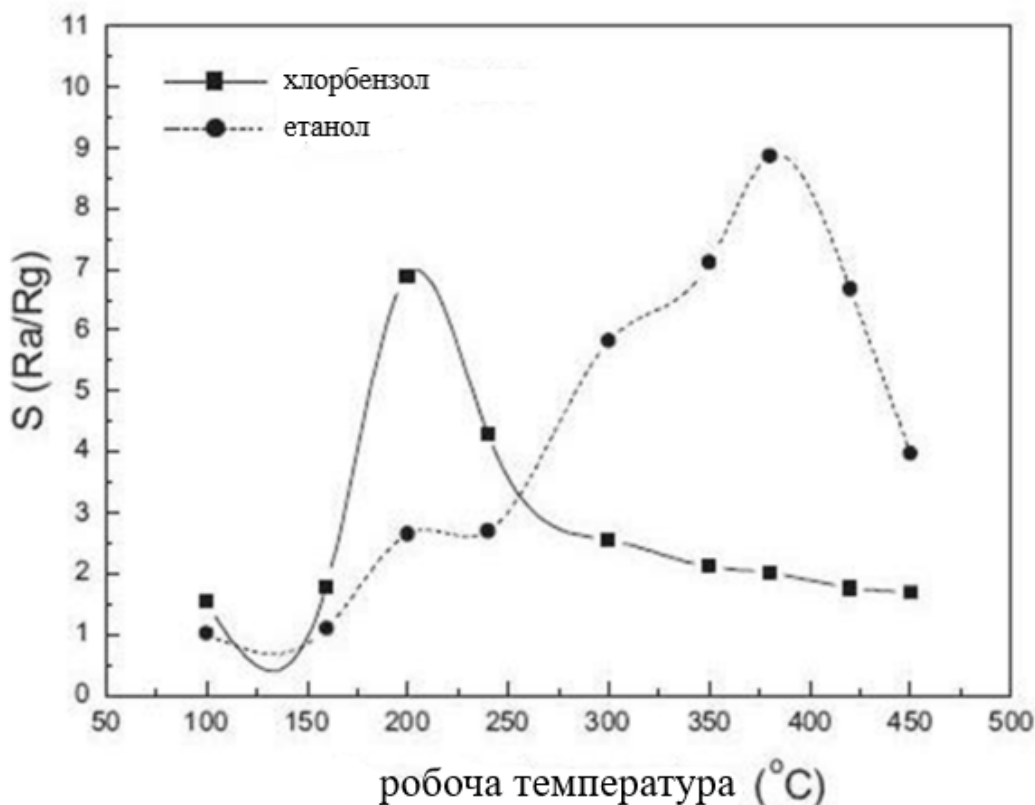


Рисунок 3.3.4.3 – залежність чутливості від робочої температури оксиду ZnO на гази хлорбензола та етанолу при 100 ppm[24]

3.4. Висновки

В даному розділі було проаналізовано конструкцію, принцип роботи та можливості подальшого покращення напівпровідникових сенсорів газу резистивного типу. Конструкція даних сенсорів займає дуже мале місце, а нагрівач нагрівається не до високих температур, які можливо термічно ізолювати від основної плати та корпусу смарт годинника. Споживання знаходиться на рівні який можливо забезпечити від акумуляторної батареї годинника. Виходячи з аналізу принципу роботи сенсора припускаємо його надійність при встановленні сенсора всередині корпусу, з спеціальним отвором для доступу до зовнішнього середовища. Після аналізу можливостей поліпшення сенсора робимо висновок про рентабельність використання майбутніх версій даних сенсорів, зокрема при використанні подвійних оксидів та мікроструктурованої поверхні, які дають найбільші прирости чутливості.

4. МОЖЛИВІ СХЕМИ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРИСТРОЮ

В смарт годиннику виділимо основні його компоненти:

1. Мікроконтролер;
2. Модуль безпроводного зв'язку;
3. Контролер заряду акумуляторів;
4. Сенсор газу;
5. Екран;
6. Акумулятори.

Слід зауважити що для кожного компонента будуть необхідні додаткові компоненти, такі як конденсатори, резистори та інші. В даній дипломній роботі буде представлений тільки проект, без готової схеми пристрою, але з переліком головних елементів для його побудови.

4.1. Вибір сенсора газу

На вибір представлено три сенсора, від двох фірм: від компанії SGX sensortech MiCS: 4514, 6814 та сенсор з вбудованим мікропроцесором від компанії Mouser Electronics CCS811. В додатках А[25], Б[26], В[27], представлена їх технічна документація відповідно. Вибір саме цих сенсорів обумовлений їх розповсюдженістю та малими габаритами.

Вибираючи між даними сенсорами вибір падає на сенсори MiCS через меншу ціну, можливість аналізу газу напряму через АЦП мікроконтролера та наявність декількох сенсорів в одному корпусі.

Розроблена плата повинна мати підключення для MiCS – 6814, це потрібно для можливості встановлення інших моделей сенсорів MiCS, які мають меншу кількість вбудованих сенсорів, але маючи однаковий корпус. Це дозволить змінювати групу досліджуваних газів змінюючи тільки газовий сенсор, без зміни готової плати пристрою.

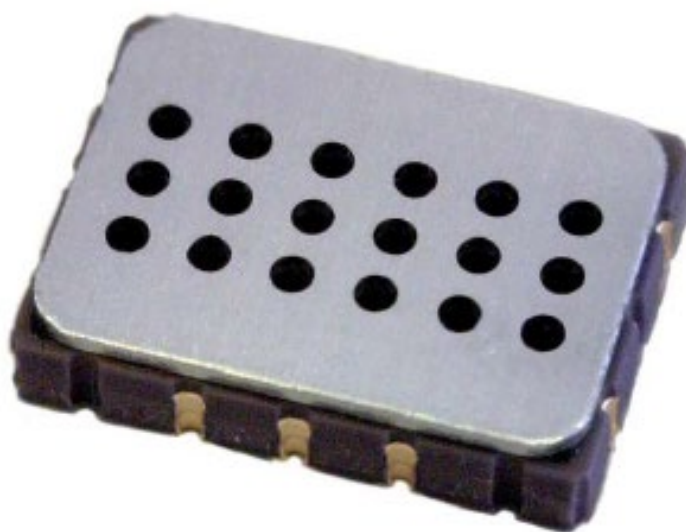


Рисунок 4.1.1 – Зовнішній вигляд сенсора газу MiCS

4.2. Вибір мікроконтролера

Мікроконтролер буде від компанії STMicroelectronics, лінійка з дуже малим електроспоживанням. В пристрої буде використовуватися серія L1, так як велика продуктивність не є головною. Використовуватися буде мікроконтролер STM32L152CB-A[28]. Вибір даного мікроконтролера обумовлений наступним його особливостями:

1. РК драйвер;
2. Годинника реального часу;
3. Ємнісний канал зондування для створення сенсорних кнопок;
4. 12-ти бітний АДЦ;
5. Мале енергоспоживання;
6. 128 Кб флеш пам'яті.

Завдяки даним особливостям майже усі головні компоненти знаходяться в мікроконтролері, що значно зменшує об'єм готового пристрою та спрощує його

створення. Мікроконтролер працює від напруги 1.8 В та на частоті до 24 МГц від зовнішнього кварцового резонатора.

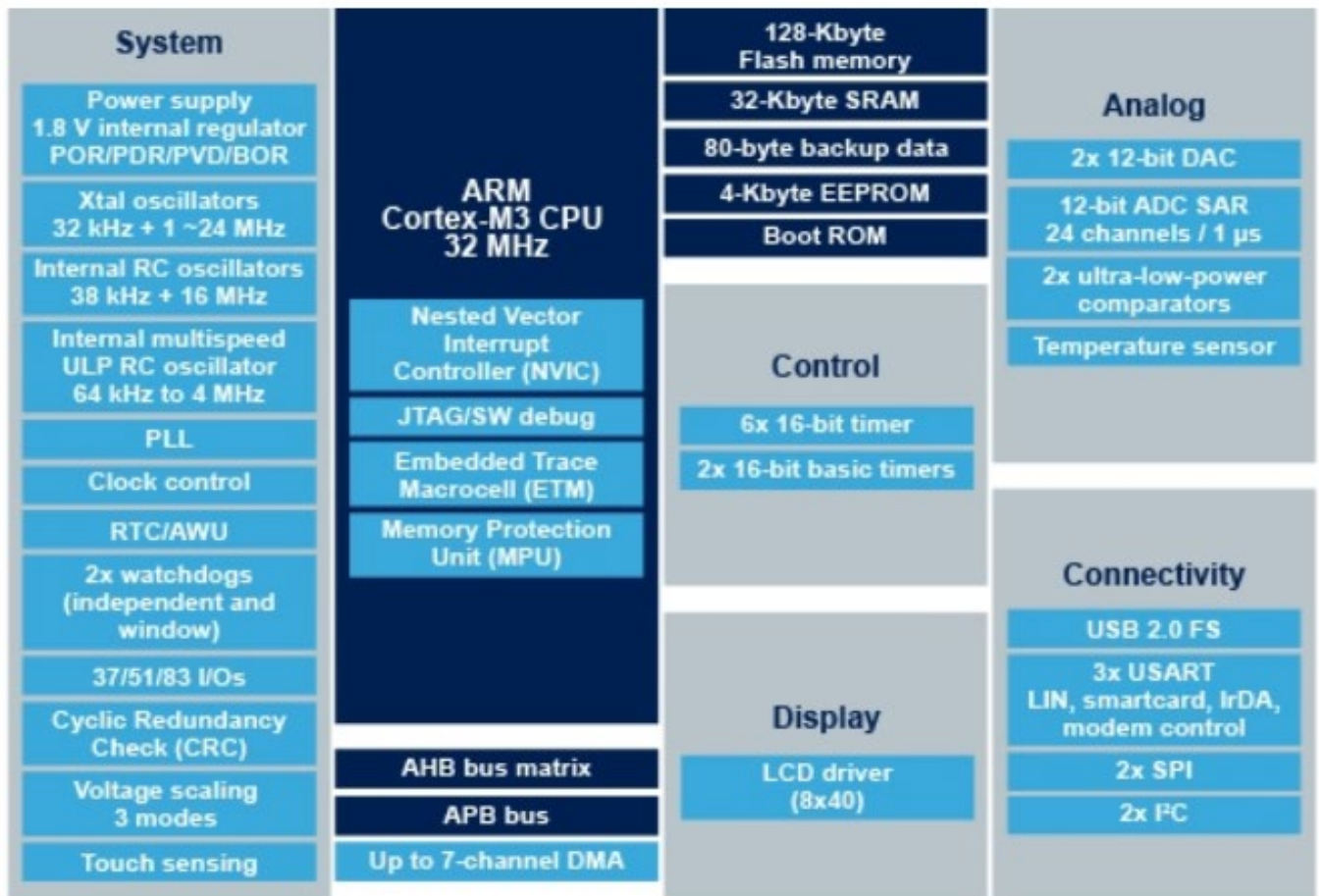


Рисунок 4.2.1 – Зображення з переліком усіх характеристик мікроконтролера

В якості безпроводного зв'язку буде використовуватися Bluetooth модуль зв'язку оснований на платі CC2541F128RHAT[29].



Рисунок 4.2.2 – Зображення готового модуля на базі CC2541F128RHAT

Даний модуль може працювати на протоколі Bluetooth 4.0, що дає велику швидкість передачі даних, також він має мале енергоспоживання. Даний модуль буде встановлюватися на плату у готовому рішенні через те що модуль має усі необхідні елементи для його роботи, також це спрощує монтаж елементів на плату годинника та можливість змінювати конфігурацію модуля зв'язку.

4.3. Вибір контролера для акумуляторів та самих акумуляторів

Контролером для заряду акумуляторів буде основна на мікросхемі TP4056[30], а для їх захисту DW01+[31]. Для відведення тепла мікросхеми TP4056 при зарядці акумуляторів вона буде встановлена в контакт з задньою кришкою годинника, яка буде виготовлена з металу.

Розміщення акумуляторів буде реалізовано в двох можливих варіантах: в середині корпусу, або на ремінці годинника. Був знайдений акумулятор DTP401525[32], його характеристики:

- Напруга: 3.7 В;
- Ємність: 110 мАг;
- Розміри: 15 x 30 x 4 мм.

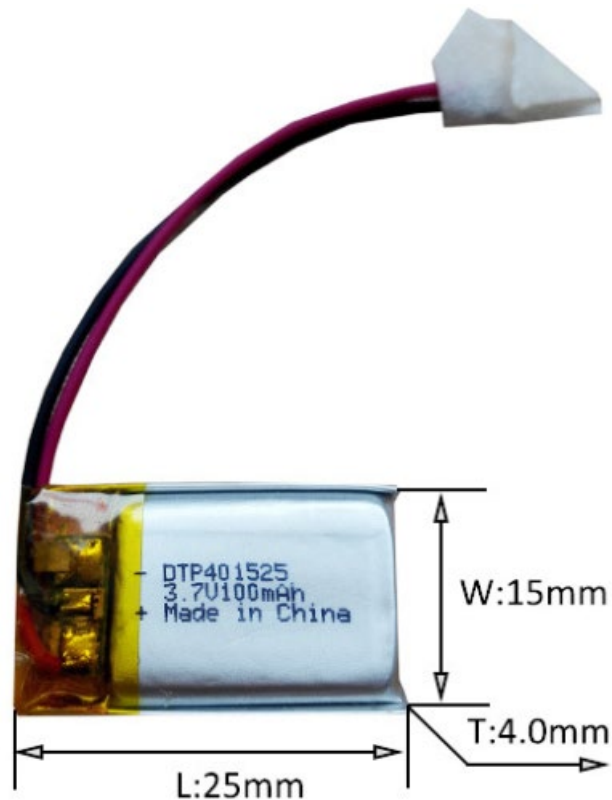


Рисунок 4.3.1 – Зовнішній вигляд акумулятора DTP401525

4.4. Вибір екрану

Мікроконтролер STM32L152CB-A підтримує комунікацію за допомогою I²C та SPI, відповідно до цього і буде обраний екран. В результаті пошуків був обраний екран OLED з діагоналлю 0.96", комунікацією за допомогою I²C та розширенням 128x64 пікселя[33]. Він може світитися двома кольорами: жовтим та синім, що добре сказиться на зовнішньому вигляді годинника. Габарити екрану 27 x 27 x 11 мм, дані габарити підходять для його встановлення в малому корпусі смарт годинника. напруга живлення становить 5 В.

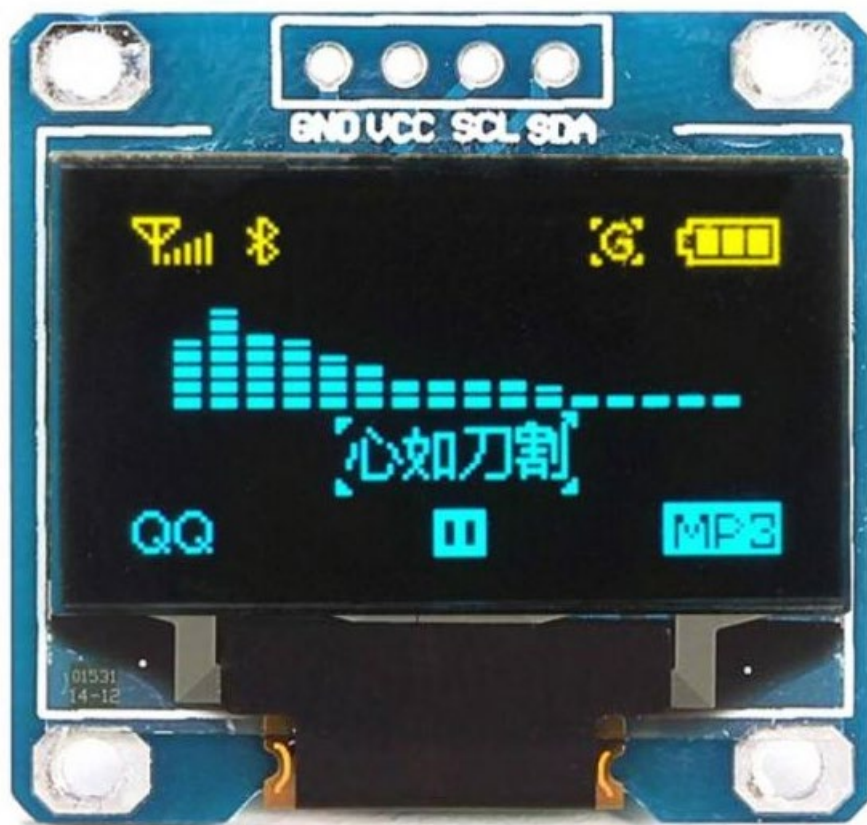


Рисунок 4.4.1 – Зовнішній вигляд екрану

4.5. Можлива конфігурація пристрою та його корпус

Метою даної дипломної роботи було представити концепт портативного пристрою з сенсором газу. В якості пристрою був вибраний смарт годинник. Далі буде наведений концептний вигляд та його креслення.

Усі перелічені компоненти будуть встановлені в корпусі, креслення якого знаходиться на рис.4.5.1. годинник має шість сенсорних кнопок розташованих з двох сторін годинника та мають форму шестикутника. Сенсор газу знаходиться справа зверху під решіткою для доступу повітря. Зарядка буде проходити через роз'єм USB type C, який розташований збоку. Екран розташований з лівої частини корпусу. Акумулятори знаходяться в самому ремінці, який має бути змінним модулем. На рис.4.5.2 та 4.5.3 знаходяться зображення годинника з та без ремінця відповідно.

Нижня частина ремінця має бути виготовлена з шкіри для приємного контакту зі шкірою, корпус виготовлюється з пластику товщиною від 2 мм до 0.5 мм. Матеріал кнопок та їх рамок може бути змінюваним.

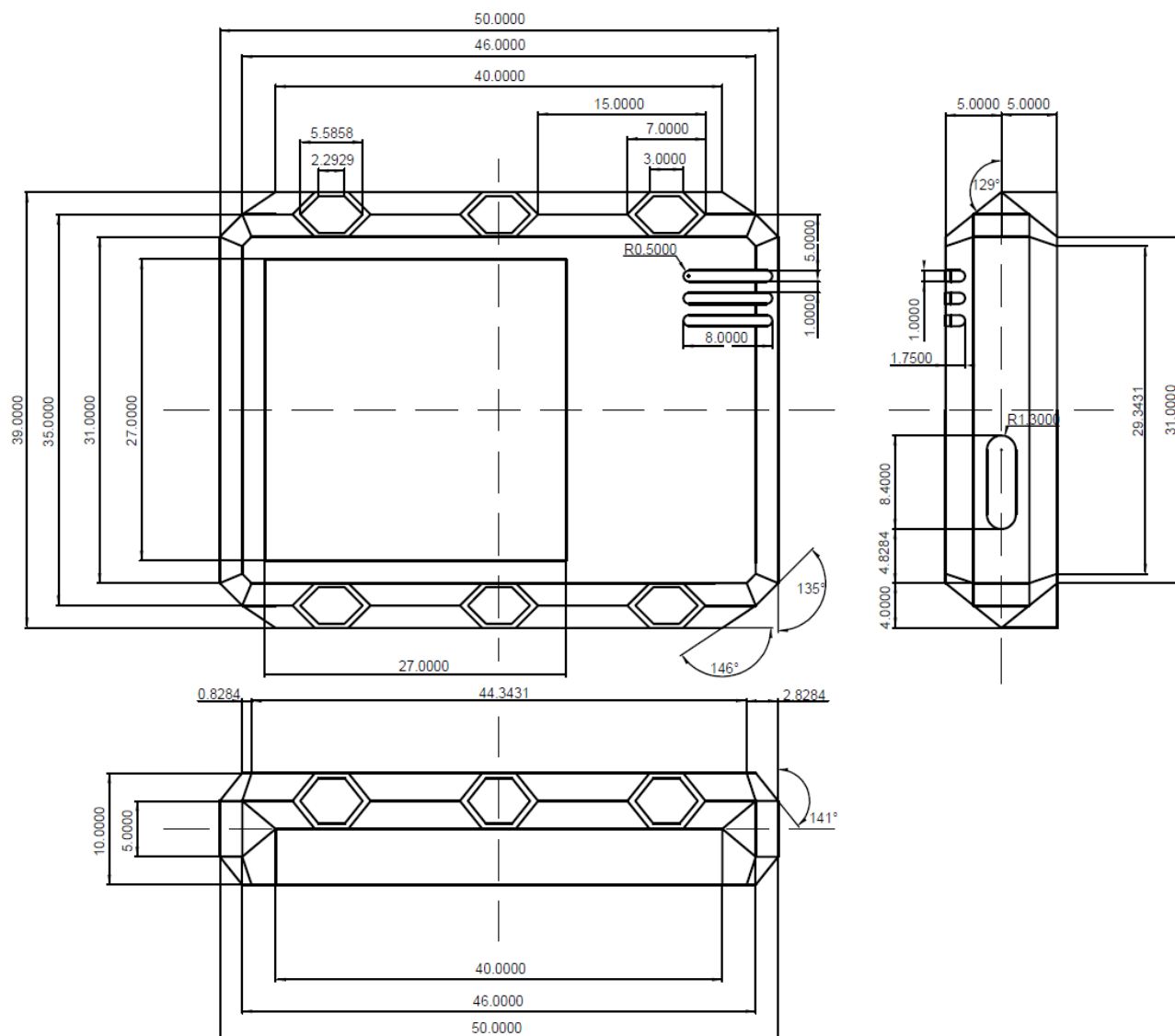


Рисунок 4.5.1 – Креслення смарт годинника з сенсором газу

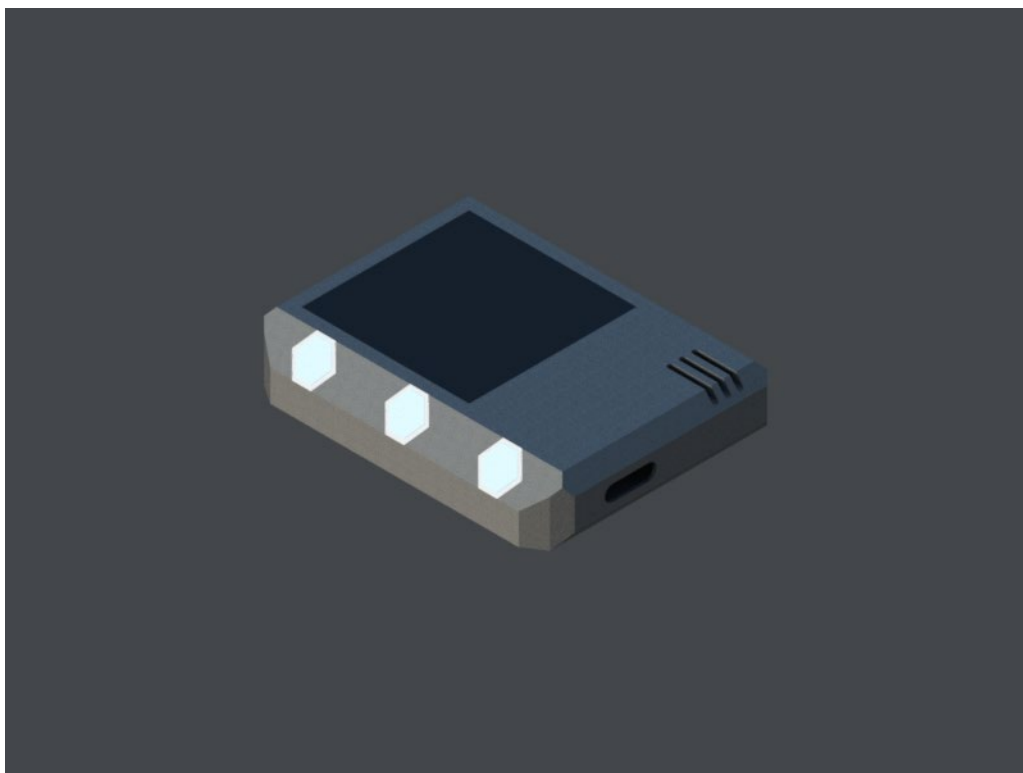


Рисунок 4.5.2 – Зображення смарт годинника без ремінця

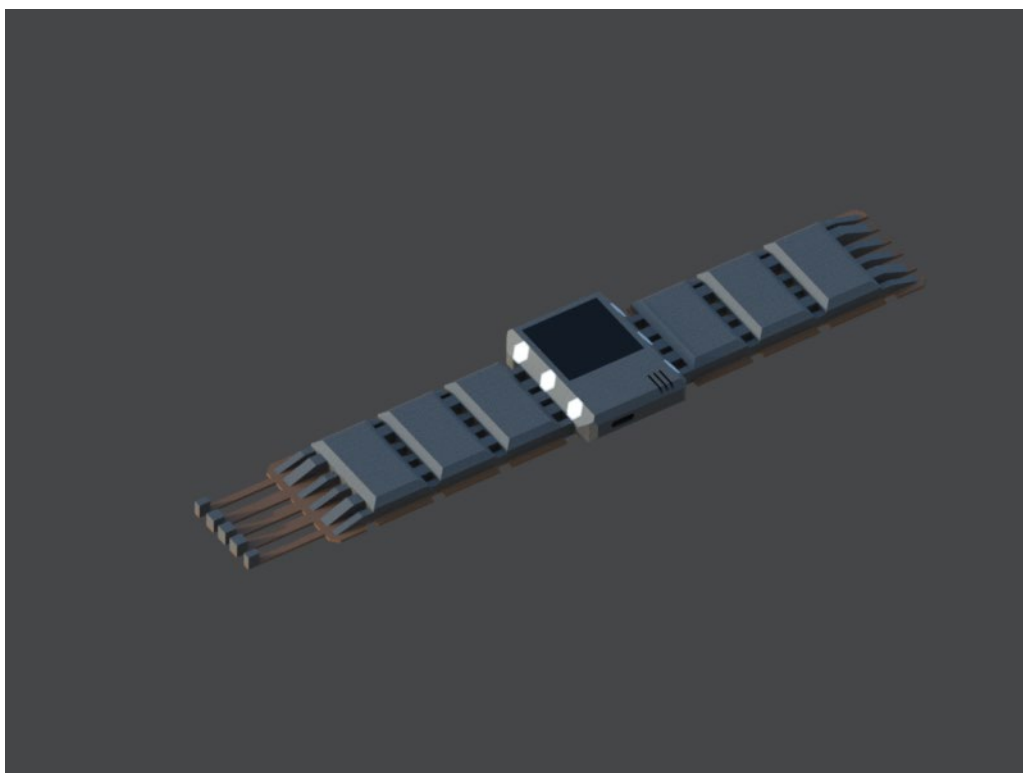


Рисунок 4.5.3 – Зображення смарт годинника з ремінцем

4.6. Висновки

В даному розділі був представлений концепт створення смарт годинника з сенсором газу. В ході розробки було підібрано матеріальну базу з основних елементів приладу та показано концепт корпусу та його зображення. В ході вибору сенсора газу було вибрано сімейство MiCS, через можливість змінювати версії сенсорів з різною кількістю вбудованих сенсорів, що збільшує спектр досліджуваних газів.

ВИСНОВКИ

В даній дипломній роботі було проаналізовано можливість створення портативного сенсора газу. в ході аналізу було проаналізовано можливі варіанти сенсорів газу, основуючись на їх принципі дії. Серед усіх були вибрані мікро- та наноелектронні сенори газу через їх мале енергоспоживання та габарити.

Аналізуючи можливості мікро- та наноелектронних сенсорів газу було обрано напівпровідниковий сенсор газу резистивного типу. Він був обраний через ряд позитивних факторів:

- Мале енергоспоживання;
- Малі габарити;
- Простота вимірювання;
- Простота експлуатації.

Далі було ознайомлено з принципом роботи даних сенсорів, їх конструкцією та можливості їх подальшого покращення. Дані сенори мають дуже просту конструкцію та принцип роботи, також не менш важливим є те, що степінь поліпшення даних сенсорів є дуже високою, що дасть через декілька років значне покращення їх чутливості, а отже розповсюдженості. Це дає впевненість що даний концепт проект у майбутньому стане більш рентабельним.

В кінці даної роботи було обговорено можливість проектування даного проекту у вигляді смарт годинника через малі габарити та зручність використання. У ході роботи було обрано сенсор газу, мікроконтролер, модуль безпроводного зв'язку, мікросхеми контролю акумуляторів та самі акумулятори та екран пристрою. Наприкінці представлений можливий вигляд даного годинника.

Принцип будови даного пристрою оснований на використанні готових модулів, які будуть мати готову розв'язку для живлення та роботи, окрім самого сенсора газу. даний принцип побудови називається модульним та має ряд переваг перед встановленням усіх елементів на одній платі, а саме:

- Простота монтажу модулів;

- Швидкий зборка готового пристрою;
- Можливість використання різної конфігурації модулів;
- Простота ремонту та модернізації.

Хоча даний спосіб збільшує габарити та ціну готового пристрою можливість модульної конфігурації готового пристрою є бажанішим. У висновку треба сказати що даний проект не є не рентабельним, та має можливість до реалізації, але при детальному вивченні та дослідженні роботи сенсора газу у якості нестационарного приладу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Infrared Technology for Fail-To-Safe Hydrocarbon Gas Detection / Шанкар Баліга. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://s7d9.scene7.com/is/content/minesafetyappliances/IR%20Gas%20Detection%20Technology%20White%20Paper> – Дата доступу: 02.06.2020
2. How infrared gas detectors work. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.enggcyclopedia.com/2011/11/infrared-gas-detectors/> – Дата доступу: 02.06.2020
3. Gas sensors, A Review / Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang, Rui Gao, Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, 2014. – 3-12 p. – ISSN 1424-8220
4. Пристрій КОЛИОН-1
5. Мікроелектронні сенсори фізичних величин / З. Ю. Готри: Ліга-Прес, 2003. – 475-492 с.
6. The Application of Surface Acoustic Waves in Surface Semiconductor Investigations and Gas Sensors / Marian Urbańczyk and Tadeusz Pustelny: 2013. – DOI: 10.5772/53717
7. Modeling and simulation of a MOSFET gas sensor with platinum gate for hydrogen gas detection / Alireza Salehi, Mojtaba Safari Hassan Abadi, Moharram Gholizadeh: Article in Sensors and Actuators B Chemical, 2009. – DOI: 10.1016/j.snb.2009.06.032
8. THE EFFECT OF ATMOSPHERIC GASES ON THE ELECTRICAL STABILITY OF GRAPHENE / Sirri Batuhan Kalkan: IZMIR, 2017 – 13 p.
9. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors / Chengxiang Wang, Dong Xiang, Rui Gao, Article in Sensors. 2010. – 10 p. – DOI: 10.3390/s100302088

10. Fundamental and Practical Aspects in the Design of Nanoscaled SnO₂ Gas Sensors: a Status Report. Fresenius J. Anal. Chem. / Barsan N., Schweizer-Berberich M., Göpel W., Fresenius J Anal Chem 1999. – 365, 287-304 p. – DOI: 10.1007/s002160051490
11. Work Function and Catalytic Activity of SnO₂-Based Gas Sensors / Schierbaum, K.D.; Weimar, U.; Göpel, W.; Kowalkowski, R. Conductance, Sens. Actuat. 1991. – 3, 205-214 p. – DOI: ?
12. THIN SEMICONDUCTOR FILM GAS SENSOR DEVICE : пат. US 7.441,440 B2. США Заявка 28.10.2008
13. Metal Oxide Semiconductor N₂O Sensor for Medical Use. Sens. Actuators / Kanazawa, E.; Sakai, G.; Shimanoe, K.; Kanmura, Y.; Teraoka, Y.; Miura, N.; Yamazoe, N.: Article in Sensors and Actuators B Chemical 2001. – 77, 72-77 p. – DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00675-X
14. Hydrogen Sensing Properties of SnO₂ Varistors Loaded with SiO₂ by Surface Chemical Modification with Diethoxydimethylsilane / Hyodo T., Baba Y., Wada K., Shimizu Y., Egashira M.: Sens. Article in Sensors and Actuators B Chemical 2000. – 64, 175-181 p. – DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00503-1
15. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles / Kolmakov, A.; Klenov, D.O.; Lilach, Y.; Stemmer, S.; Moskovits, M.: Nano Lett. 2005. – 5, 667-673 p. – DOI: 10.1021/nl050082v
16. Precursor State in the Chemisorption of CO on Supported Palladium Clusters / Henry C.R., Chapon C., Duriez C.: J. Chem. Phys. 1991. – 95, 700-705 p. – DOI: 10.1063/1.461419
17. Nanosized Tin Oxide as the Novel Material with Simultaneous Detection towards CO, H₂ and CH₄ / Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X.P.: Sens. Actuat. B 2000. – 66, 225-227 p. – DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00371-3

18. Grain Size Effects on H₂ Gas Sensitivity of Thick Film Resistor Using SnO₂ Nanoparticles / Ansari S.G., Boroojerdian P., Sainkar S.R., Karekar R.N., Aiyer R.C., Kulkarni S.K.: Article in Journal of Materials Science Materials in Electronics 1997. – 295, 271-276 p. – DOI: ?
19. Synthesis of Polyhedral ZnSnO₃ Microcrystals with Controlled Exposed Facets and Their Selective Gas-Sensing Properties / Geng B., Fang C., Zhan F., Yu N.: Small 2008. – 4, 1337-1343 p. – DOI: 10.1002/smll.200701177
20. Tin Oxide-Based Methane Gas Sensor Promoted by Alumina-Supported Pd Catalyst / Kim J.C., Jun H.K., Huh J.-S., Lee D.D.: Sens. Actuators B 1997. – 45, 271-277 p. – DOI: ?
21. Ceramic Sensors for Humidity Detection: The State-of-the-art and Future Developments / Traversa E.: Sens. Actuat. B 1995. – 23, 135-156 p. – DOI: ?
22. Temperature Programmed Desorption Study of Water Absorbed on Metal Oxides / Egashira M., Kawasumi S., Kagawa S., Seiyama T.: I. Anatase and Rutile. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. – 51, 3144-3149 p. – DOI: ?
23. Electrical Response of Sm₂O₃-Doped SnO₂ to C₂H₂ and Effect of Humidity Interference / Qi Q., Zhang T., Zheng X., Fan H., Liu L., Wang R., Zeng Y.: Sens. Actuat. B 2008. – 134, 36-42 p. – DOI: ?
24. Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates / Jing Z., Zhan J.: Adv. Mater 2008. – 20, 4547-4551 p. – DOI: ?
25. Data Sheet MiCS-4514 0278 rev 16. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2014/08/0278_Datasheet-MiCS-4514-rev-16.pdf – Дата доступа: 02.06.2020
26. Data Sheet MiCS-6814 1143 rev 8. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2015/02/1143_Datasheet-MiCS-6814-rev-8.pdf – Дата доступа: 02.06.2020
27. Data Sheet CCS811. [Электронный ресурс] – Режим доступа:

https://cdn.sparkfun.com/assets/learn_tutorials/1/4/3/CCS811_Datasheet-DS000459.pdf – Дата доступу: 02.06.2020

28. Data Sheet STM32L152CB-A. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.st.com/en/microcontrollers-microprocessors/stm32l152cb-a.html#sample-and-buy> – Дата доступу: 02.06.2020
29. Data Sheet CC2541F128RHAT. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://arduino.ua/prod1291-modul-bluetooth-4-0> – Дата доступу: 02.06.2020
30. Data Sheet TP4056. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://arduino.ua/docs/TP4056.pdf> – Дата доступу: 02.06.2020
31. Data Sheet DW01+. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://arduino.ua/docs/DW01plus.pdf> – Дата доступу: 02.06.2020
32. Data Sheet DTP401525. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://cdn.sparkfun.com/datasheets/Prototyping/spe-00-DTP401525-110mah-en-1.0ver.pdf> – Дата доступу: 02.06.2020
33. OLED екран. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://arduino.ua/prod1178-oled-displei-0-96-i2c-128x64-jelto-sinii> – Дата доступу: 02.06.2020

Додаток А
MiCS-4514

Таблиця 1 – Технічні характеристики MiCS-4514

Назва параметру	Симво л	Мінімум		Середнє		Максимум		Одиниці
		RED	OX	RED	OX	RED	OX	
Опір в <u>оксигені</u>	R ₀	100	0.8	-	-	1500	20	кОм
Чутливість до CO	FS	1	-	-	-	1000	-	<u>ppm</u>
Чутливість до NO ₂	FS	-	0.05	-	-	-	10	<u>ppm</u>
Потужність нагрівача	P _H	71	30	76	43	81	50	<u>мВт</u>
Напруга нагрівача	V _H	-	-	2.4	1.7	-	-	В
Струм нагрівача	I _H	-	-	32	26	-	-	<u>мА</u>
Опір нагрівача	R _H	66	59	74	66	82	73	<u>Ом</u>
Макс. розсіювання тепла нагрівача	P _H	-		-		88	50	<u>мВт</u>
Мін. розсіювання тепла нагрівача	P _S	8		-		-		<u>мВт</u>
Напруга живлення нагрівача	V _{жив}	4.9		-		5.1		В
Робоча вологість	RH	5		-		95		%
Робоча температура	T _{роб}	-30		-		86		° C
Температура зберігання	T _{збер}	-40		-		120		° C
Вологість зберігання	RH _{збер}	4		-		95		%

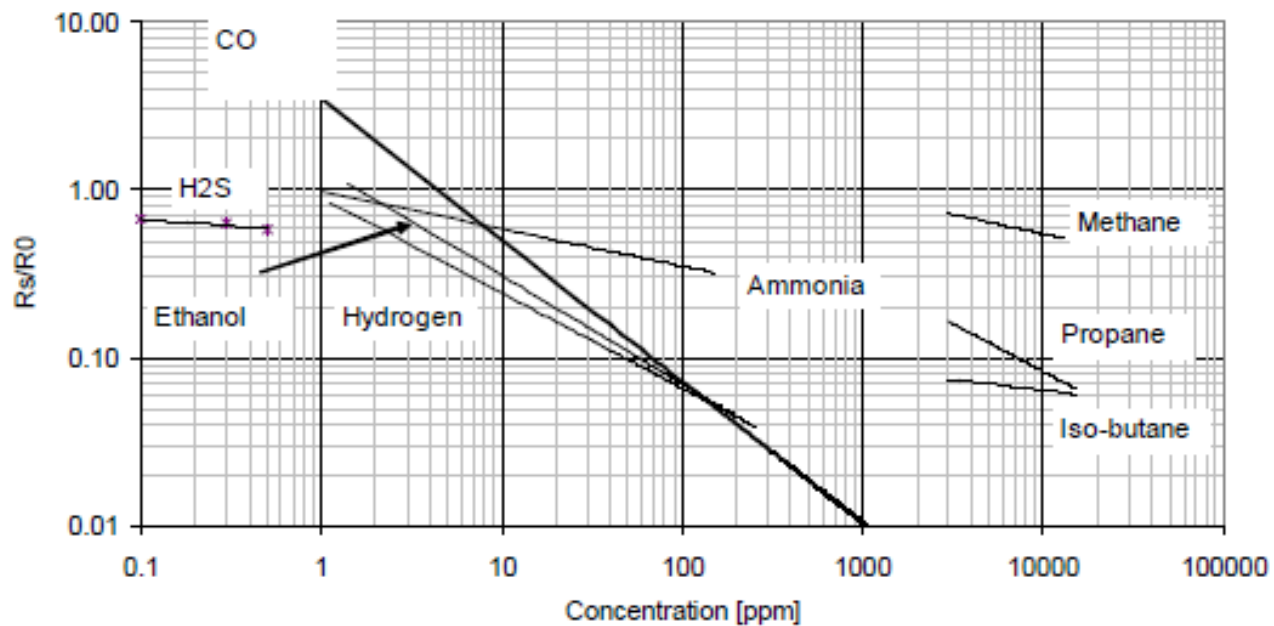


Рисунок 1 – Графік залежності чутливості від концентрації газів сенсора RED, при температурі 25° C та вологості 50%

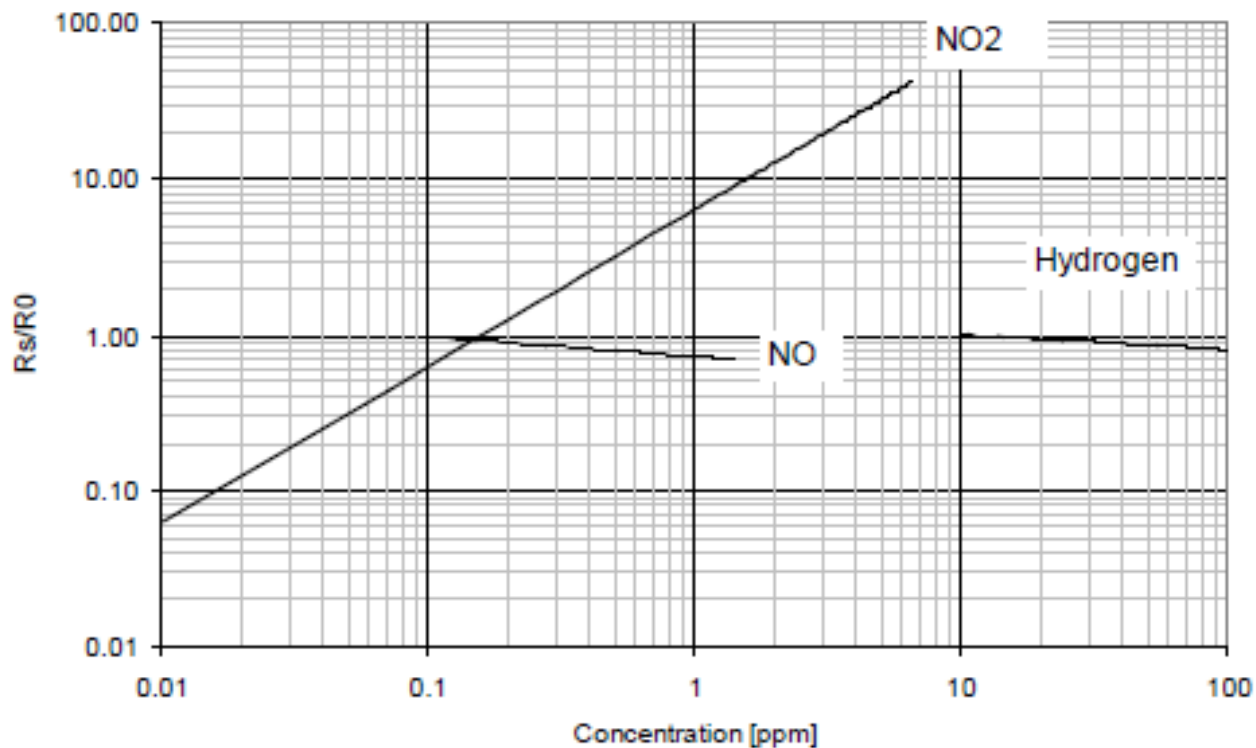
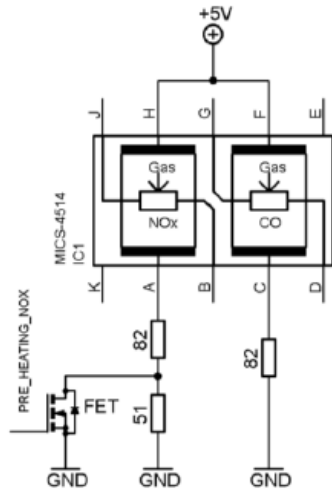
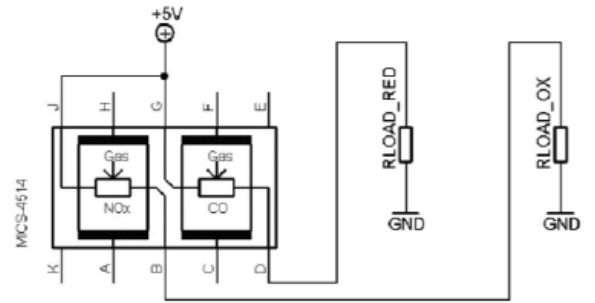


Рисунок 2 – Графік залежності чутливості від концентрації газів сенсора OX, при температурі 25° C та вологості 50%



а)



б)

Рисунок 3 – Електрична схема а) живлення та б) знімання показників з сенсора

Додаток Б
MiCS-6814

Таблиця 1 – Технічні характеристики MiCS-6814

Назва параметру	Символ	Мінімум			Середнє			Максимум			Одиниці
		RED	OX	NH ₃	RED	OX	NH ₃	RED	OX	NH ₃	
Опір в <u>оксигені</u>	R ₀	100	0.8	10	-	-	-	1500	20	300	кОм
Чутливість до CO	FS	1	-	-	-	-	-	1000	-	-	<u>ppm</u>
Чутливість до NO ₂	FS	-	0.005	-	-	-	-	-	10	-	<u>ppm</u>
Чутливість до NH ₃	FS	-	-	1	-	-	-	-	-	300	<u>ppm</u>
Потужність нагрівача	P _H	71	30	60	76	43	66	81	50	73	<u>мВт</u>
Напруга нагрівача	V _H	-	-	-	2.4	1.7	2.2	-	-	-	В
Струм нагрівача	I _H	-	-	-	32	26	30	-	-	-	<u>мА</u>
Опір нагрівача	R _H	66	59	64	74	66	72	82	73	80	<u>Ом</u>
Макс./Мін. розсіювання тепла нагрівача	P _H / P _S	8			-			88			<u>мВт</u>
Напруга живлення нагрівача	V _{ЖИВ}	4.9			-			5.1			В
Робоча вологість	RH	5			-			95			%
Робоча температура	T _{РОБ}	-30			-			85			° C
Температура зберігання	T _{ЗБЕР}	-40			-			120			° C
Вологість зберігання	RH _{ЗБЕР}	5			-			95			%

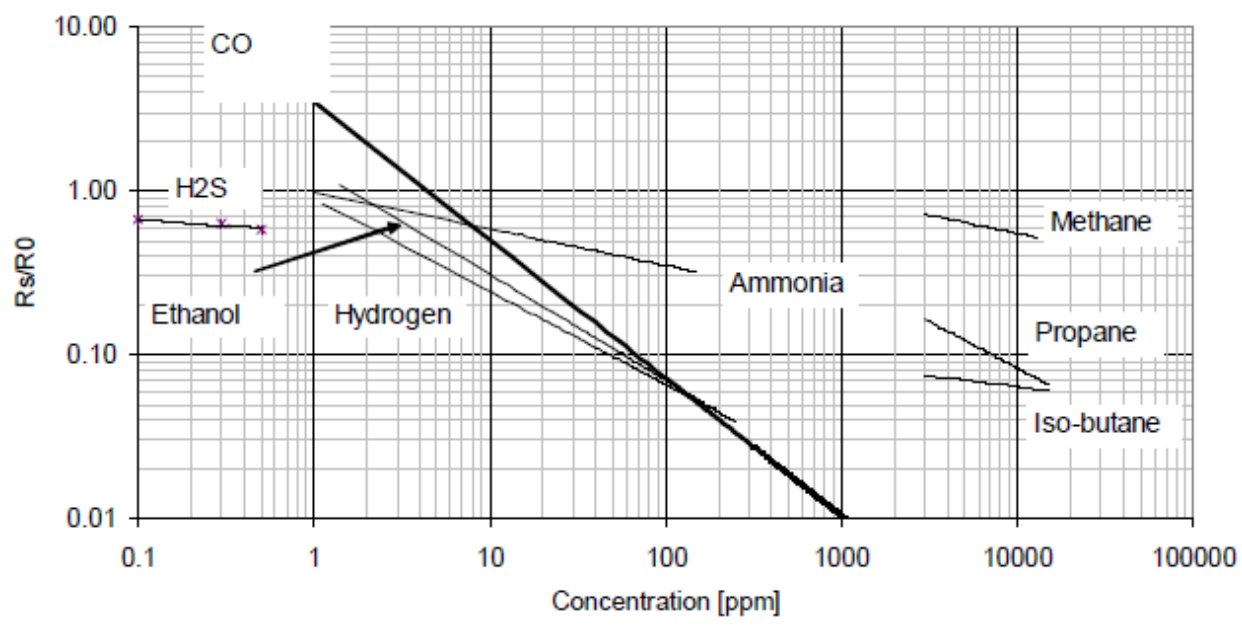


Рисунок 1 – Графік залежності чутливості від концентрації газів сенсора RED, при температурі 25° C та вологості 50%

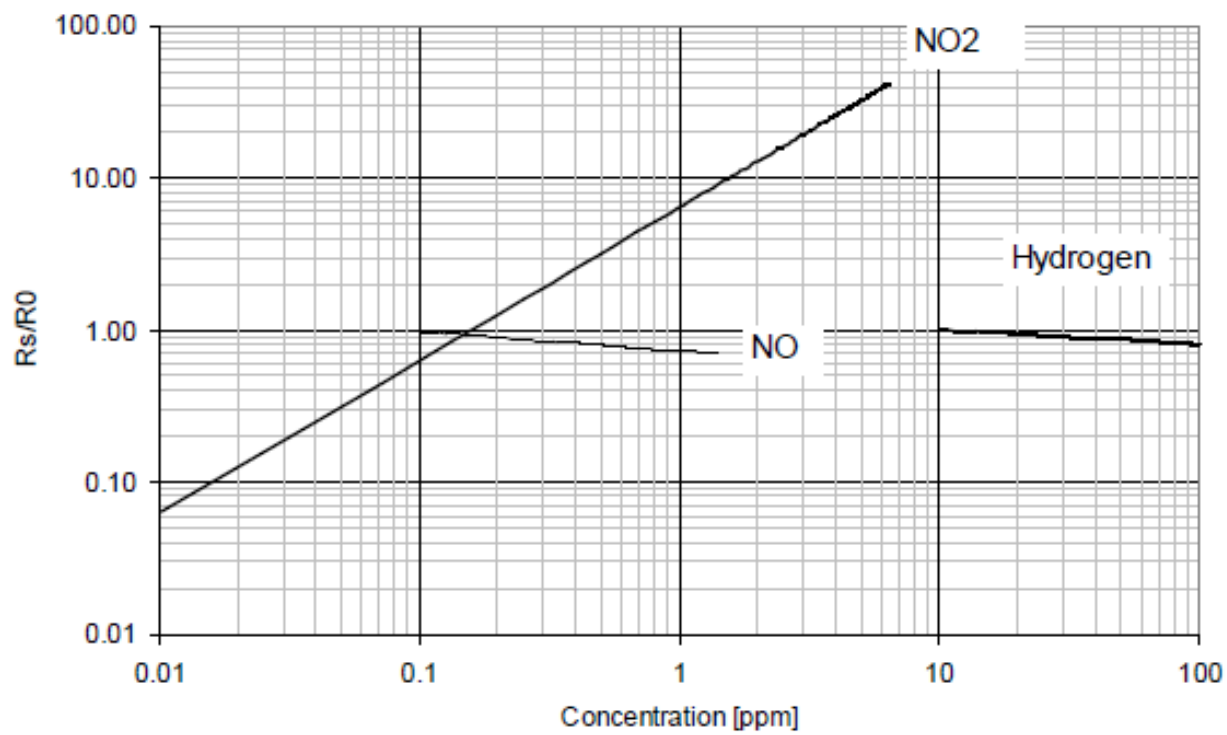


Рисунок 2 – Графік залежності чутливості від концентрації газів сенсора OX, при температурі 25 °C та вологості 50%

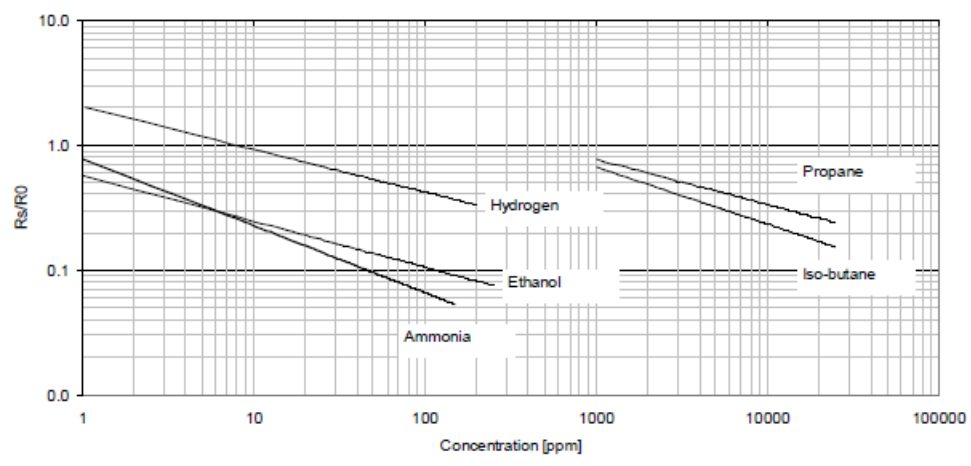


Рисунок 3 – Графік залежності чутливості від концентрації газів сенсора NH₃, при температурі 25 °C та вологості 50%

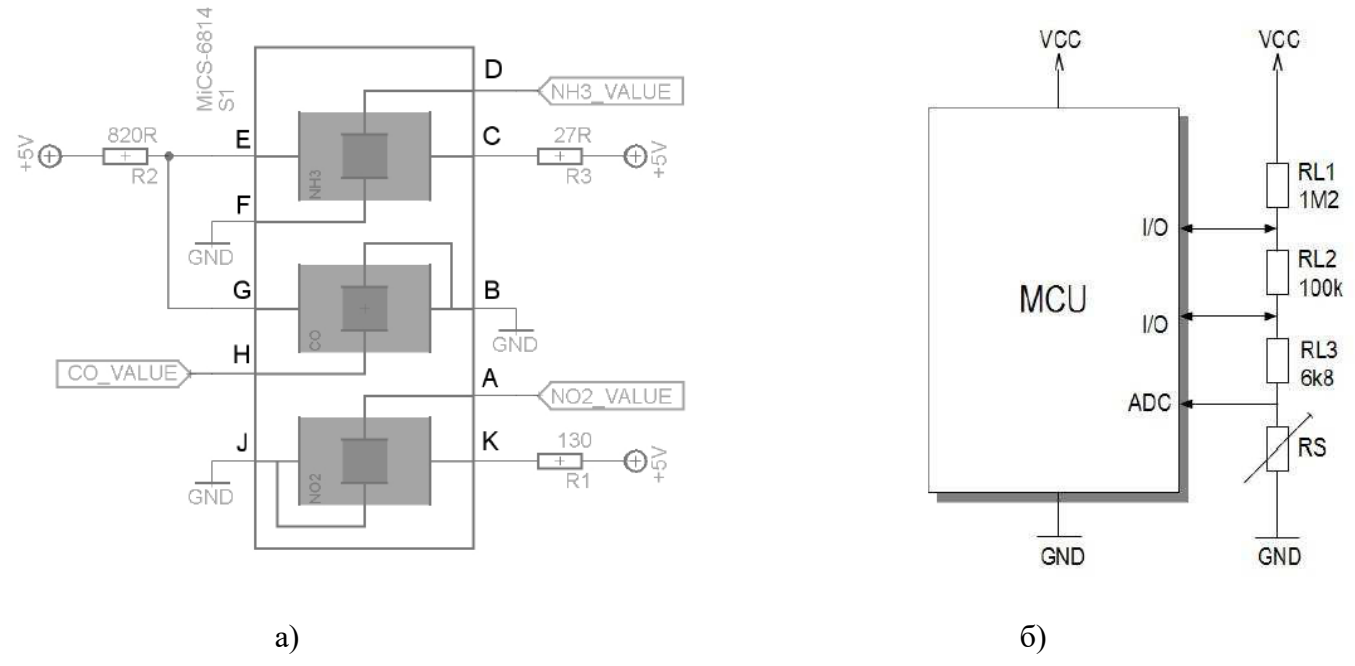


Рисунок 4 – Електрична схема а) живлення та б) знімання показників з сенсора

Додаток В

Таблиця 1 – Технічні характеристики CCS811

Параметр	Символ	Мін.	Макс.	Одиниці
Напруга живлення	V _{DD}	1.8	3.6	В
Струм живлення	I _{DD}	-	30	мА
Споживана потужність	P	-	60	мВт
Робоча температура	T _{РОБ}	-5	50	° С
Температура зберігання	T _{ЗБЕР}	-40	125	° С
Робоча вологість	RH	10	95	%

Таблиця 2 – Таблиця тисків для знаходження газів

Назва газу	Тиск, ppm
CO ₂	400 – 8192
Леткі органічні речовини	0 – 1187

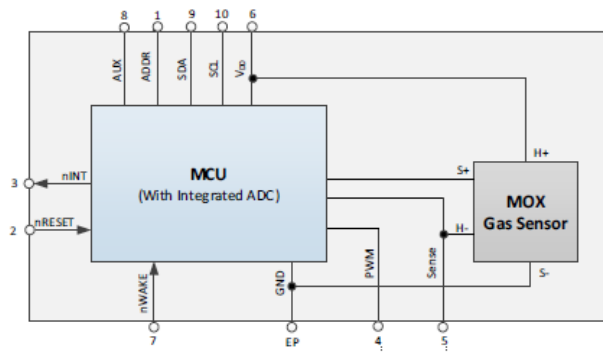


Рисунок 1 – Блок діаграма сенсора

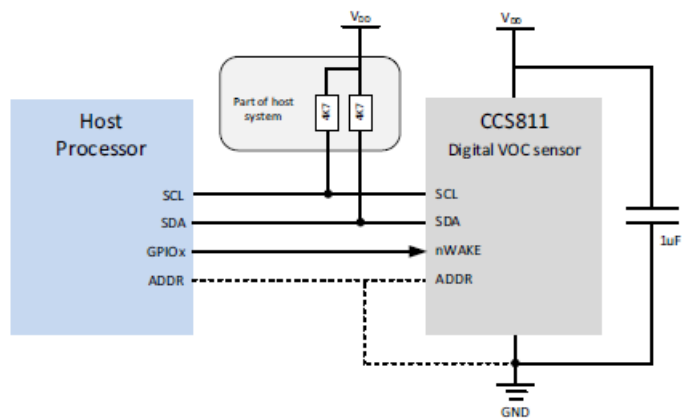


Рисунок 2 – Схема підключення сенсора